

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2000-029249**

(43)Date of publication of application : **28.01.2000**

(51)Int.Cl.

G03G 9/097

G03G 9/08

G03G 9/087

G03G 15/02

G03G 15/08

G03G 15/16

G03G 15/20

G03G 21/10

(21)Application number : **10-195360**

(71)Applicant : **CANON INC**

(22)Date of filing : **10.07.1998**

(72)Inventor : **HANDA TOMOHITO**

ONO MANABU

KAWAMOTO KEIJI

HASHIMOTO AKIRA

(54) DRY TONER AND IMAGE FORMING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a dry toner having a good balance of image density and image fog, not causing trouble such as fusion to a drum and highly suitable for an electrophotographic process.

SOLUTION: The toner contains a binding resin, a colorant, a wax and an organometallic compd. The organometallic compd. is a zirconium complex or a zirconium complex salt having zirconium as a metallic element and an arom. diol, an arom. hydroxycarboxylic acid or an arom. polycarboxylic acid coordinated as a ligand and 0.1-50 wt.% of the binding resin is a polycarbonate resin having a main peak mol.wt. of 1,000-500,000 by gel permeation chromatography.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]
[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2000-29249
(P2000-29249A)

(43)公開日 平成12年1月28日(2000.1.28)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマート*(参考)
G 0 3 G	9/097	G 0 3 G	9/08 3 4 6 2 H 0 0 3
	9/08		15/02 1 0 2 2 H 0 0 5
	9/087		15/08 5 0 4 A 2 H 0 3 2
	15/02		15/16 2 H 0 3 3
	15/08		15/20 1 0 1 2 H 0 3 4
		1 0 2	
		5 0 4	
審査請求 未請求 請求項の数42 O L (全 32 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号	特願平10-195360	(71)出願人	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22)出願日	平成10年7月10日(1998.7.10)	(72)発明者	半田 智史 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
		(72)発明者	大野 学 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
		(74)代理人	100096828 弁理士 渡辺 敬介 (外1名)
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 乾式トナー及び画像形成方法

(57)【要約】

【課題】 画像濃度と画像カブリのバランスがとれ、ドラム融着等の弊害の発生のない電子写真プロセスに高度に適用した乾式トナーを提供することにある。

【解決手段】 結着樹脂、着色剤、ワックス及び有機金属化合物を少なくとも含有するトナーにおいて、

①該有機金属化合物が、金属元素としてジルコニウムを有し、配位子として芳香族ジオール、芳香族ヒドロキシカルボン酸又は芳香族ポリカルボン酸を配位しているジルコニウム錯体あるいはジルコニウム塩であり、②該トナーの結着樹脂の0.1～50重量%がポリカーボネート系樹脂であり、且つ、該ポリカーボネート系樹脂のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によるメインピーク分子量が1000～50万であることを特徴とする。

(2)

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 結着樹脂、着色剤、ワックス及び有機金属化合物を少なくとも含有するトナーにおいて、

①該有機金属化合物が、金属元素としてジルコニウムを有し、配位子として芳香族ジオール、芳香族ヒドロキシカルボン酸又は芳香族ポリカルボン酸を配位しているジルコニウム錯体あるいはジルコニウム塩であり、②該トナーの結着樹脂の0.1～50重量%がポリカーボネート系樹脂であり、且つ、該ポリカーボネート系樹脂のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によるメインピーク分子量が1000～50万であることを特徴とする乾式トナー。

【請求項2】 フロー式粒子像測定装置で計測されるトナーの個数基準の円相当径－円形度スキャッタグラムにおいて、該トナーの円相当個数平均粒子径D1（μm）が2～10μmであり、且つ、該トナーの平均円形度が0.920～0.995で、円形度標準偏差が0.040未満であることを特徴とする請求項1に記載の乾式トナー。

【請求項3】 該トナーの平均円形度が0.970～0.995で、円形度標準偏差が0.035未満であることを特徴とする請求項1又は2に記載の乾式トナー。

【請求項4】 前記フロー式粒子像測定装置で計測されるトナーの個数基準の円相当径－円形度スキャッタグラムにおいて、該トナーが円形度0.950未満のトナー粒子が15個数%以下であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の乾式トナー。

【請求項5】 該トナー中の揮発成分が200ppm以下であり、且つ、該ワックス成分が示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時に50～100℃の領域に最大吸熱ピークを有し、該最大吸熱ピークを含む吸熱ピークの始点のオンセット温度が40℃以上であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の乾式トナー。

【請求項6】 該トナー中の揮発成分が50ppm以下であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の乾式トナー。

【請求項7】 該トナーの透過電子顕微鏡（TEM）を用いたトナー粒子の断面観察において、

（1）前記フロー式粒子像測定装置で計測されるトナーの重量基準の円相当重量平均径D4（μm）に対し、 $0.9 \leq R/D4 \leq 1.1$ の関係を満たす長径Rを呈するトナー粒子の断面を20箇所選び出し、

（2）該トナー粒子の断面中に存在するワックス成分に起因する相分離構造の内、最も大きいものの長径rをそれぞれについて計測し、

（3）求められた r/R の相加平均値が、 $0.05 \leq r/R$ の相加平均値 ≤ 0.95 を満たすように、該ワックス成分が結着樹脂中に実質的に球状及び／又は紡鐘形の島状に分散されている

2

ことを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載の乾式トナー。

【請求項8】 前記 r/R の相加平均値が、 $0.25 \leq r/R$ の相加平均値 ≤ 0.90 を満たすように、該ワックス成分が結着樹脂中に実質的に球状及び／又は紡鐘形の島状に分散されていることを特徴とする請求項7に記載の乾式トナー。

【請求項9】 少なくとも、外部より帯電部材に電圧を印加し、静電潜像担持体に帯電を行う帯電工程と、帯電された静電潜像担持体に静電潜像を形成する潜像形成工程と、静電荷像をトナーにより現像してトナー像を静電潜像担持体上に形成する現像工程と、静電潜像担持体上のトナー像を転写材に転写する転写工程と、転写材上のトナー像を加熱定着する定着工程とを有する画像形成方法において、

該トナーは、結着樹脂、着色剤、ワックス及び有機金属化合物を少なくとも含有するトナーであって、

①該有機金属化合物が、金属元素としてジルコニウムを有し、配位子として芳香族ジオール、芳香族ヒドロキシカルボン酸又は芳香族ポリカルボン酸を配位しているジルコニウム錯体あるいはジルコニウム塩であり、②該トナーの結着樹脂の0.1～50重量%がポリカーボネート系樹脂であり、且つ、該ポリカーボネート系樹脂のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によるメインピーク分子量が1000～50万であることを特徴とする画像形成方法。

【請求項10】 フロー式粒子像測定装置で計測されるトナーの個数基準の円相当径－円形度スキャッタグラムにおいて、該トナーの円相当個数平均粒子径D1（μm）が2～10μmであり、且つ、該トナーの平均円形度が0.920～0.995で、円形度標準偏差が0.040未満であることを特徴とする請求項9に記載の画像形成方法。

【請求項11】 該トナーの平均円形度が0.970～0.995で、円形度標準偏差が0.035未満であることを特徴とする請求項9又は10に記載の画像形成方法。

【請求項12】 前記フロー式粒子像測定装置で計測されるトナーの個数基準の円相当径－円形度スキャッタグラムにおいて、該トナーが円形度0.950未満のトナー粒子が15個数%以下であることを特徴とする請求項9乃至11のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項13】 該トナー中の揮発成分が200ppm以下であり、且つ、該ワックス成分が示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時に50～100℃の領域に最大吸熱ピークを有し、該最大吸熱ピークを含む吸熱ピークの始点のオンセット温度が40℃以上であることを特徴とする請求項9乃至12のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項14】 該トナー中の揮発成分が50ppm以

50

(3)

3

下であることを特徴とする請求項9乃至12のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項15】 該トナーの透過電子顕微鏡 (TEM) を用いたトナー粒子の断層面観察において、

(1) 前記フロー式粒子像測定装置で計測されるトナーの重量基準の円相当重量平均径 D_4 (μm) に対し、 $0.9 \leq R/D_4 \leq 1.1$ の関係を満たす長径 R を呈するトナー粒子の断層面を20箇所選出、

(2) 該トナー粒子の断層面中に存在するワックス成分に起因する相分離構造の内、最も大きいものの長径 r をそれぞれについて計測し、

(3) 求められた r/R の相加平均値が、 $0.05 \leq r/R$ の相加平均値 ≤ 0.95 を満たすように、該ワックス成分が結着樹脂中に実質的に球状及び／又は紡鐘形の島状に分散されている

ことを特徴とする請求項9乃至14のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項16】 前記 r/R の相加平均値が、 $0.25 \leq r/R$ の相加平均値 ≤ 0.90 を満たすように、該ワックス成分が結着樹脂中に実質的に球状及び／又は紡鐘形の島状に分散されていることを特徴とする請求項15に記載の画像形成方法。

【請求項17】 該現像工程において、現像領域におけるトナー担持体面の移動速度が、静電潜像担持体面の移動速度に対し、 $1.05 \sim 3.0$ 倍の速度であり、該トナー担持体の表面粗度 R_a (μm) が1.5以下であることを特徴とする請求項9乃至16のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項18】 該トナー担持体と対向して強磁性金属ブレードを微小間隔をもって配することを特徴とする請求項9乃至17のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項19】 該トナー担持体と対向して弾性体からなるブレードを当接することを特徴とする請求項9乃至17のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項20】 該静電潜像担持体とトナー担持体がある一定の間隙を有し、交互電界を印加しながら現像することを特徴とする請求項9乃至19のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項21】 該帯電工程が、帯電部材を静電潜像担持体に接触させて、外部より帯電部材に電圧を印加し、静電潜像担持体を帯電することを特徴とする請求項9乃至20のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項22】 該静電潜像担持体上のトナー像を、転写装置を用いて転写材に静電転写する転写工程の際に、該静電潜像担持体と転写装置とが該転写材を介して当接することを特徴とする請求項9乃至21のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項23】 該加熱定着工程が、オフセット防止用液体の供給がない、或いは、定着器クリーナーを有しない加熱定着装置により、トナー画像を転写材に加熱定着

4

することを特徴とする請求項9乃至22のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項24】 該加熱定着工程が、固定支持された加熱体と、該加熱体に対向圧接し、且つ、フィルムを介して該加熱体に密着させる加圧部材により、トナー画像を転写材に加熱定着することを特徴とする請求項9乃至22のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項25】 転写後の静電潜像担持体上の未転写の残留トナーをクリーニングして回収し、回収した該トナーを現像手段に供給して再度現像手段に保有させ、静電潜像担持体上の静電潜像を現像するトナーリユース機構を有することを特徴とする請求項9乃至24のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項26】 少なくとも、外部より帯電部材に電圧を印加し、静電潜像担持体に帯電を行う帯電工程と、帯電された静電潜像担持体に静電潜像を形成する潜像形成工程と、静電荷像をトナーにより現像してトナー像を静電潜像担持体上に形成する現像工程と、静電潜像担持体上のトナー像を中間転写体に転写する第1の転写工程と、該中間転写体上のトナー像を転写材に転写する第2の転写工程と、転写材上のトナー像を加熱定着する定着工程とを有する画像形成方法において、

該トナーは、結着樹脂、着色剤、ワックス及び有機金属化合物を少なくとも含有するトナーであって、

①該有機金属化合物が、金属元素としてジルコニウムを有し、配位子として芳香族ジオール、芳香族ヒドロキシカルボン酸又は芳香族ポリカルボン酸を配位しているジルコニウム錯体あるいはジルコニウム塩であり、②該トナーの結着樹脂の0.1～50重量%がポリカーボネート系樹脂であり、且つ、該ポリカーボネート系樹脂のゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によるメインピーク分子量が1000～50万であることを特徴とする画像形成方法。

【請求項27】 フロー式粒子像測定装置で計測されるトナーの個数基準の円相当径－円形度スキャッタグラムにおいて、該トナーの円相当個数平均粒子径 D_1 (μm) が $2 \sim 10 \mu\text{m}$ であり、且つ、該トナーの平均円形度が $0.920 \sim 0.995$ で、円形度標準偏差が0.040未満であることを特徴とする請求項26に記載の画像形成方法。

【請求項28】 該トナーの平均円形度が $0.970 \sim 0.995$ で、円形度標準偏差が0.035未満であることを特徴とする請求項26又は27に記載の画像形成方法。

【請求項29】 前記フロー式粒子像測定装置で計測されるトナーの個数基準の円相当径－円形度スキャッタグラムにおいて、該トナーが円形度0.950未満のトナー粒子が15個数%以下であることを特徴とする請求項26乃至28のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項30】 該トナー中の揮発成分が200ppm

(4)

5

以下であり、且つ、該ワックス成分が示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時に50～100℃の領域に最大吸熱ピークを有し、該最大吸熱ピークを含む吸熱ピークの始点のオンセット温度が40℃以上であることを特徴とする請求項26乃至29のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項31】 該トナー中の揮発成分が50ppm以下であることを特徴とする請求項26乃至29のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項32】 該トナーの透過電子顕微鏡(TEM)を用いたトナー粒子の断層面観察において、

(1) 前記フロー式粒子像測定装置で計測されるトナーの重量基準の円相当重量平均径D4(μm)に対し、 $0.9 \leq R/D4 \leq 1.1$ の関係を満たす長径Rを呈するトナー粒子の断層面を20箇所選び出し、

(2) 該トナー粒子の断層面中に存在するワックス成分に起因する相分離構造の内、最も大きいものの長径rをそれぞれについて計測し、

(3) 求められたr/Rの相加平均値が、 $0.05 \leq r/R$ の相加平均値 ≤ 0.95 を満たすように、該ワックス成分が結着樹脂中に実質的に球状及び／又は紡鐘形の島状に分散されている

ことを特徴とする請求項26乃至31のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項33】 前記r/Rの相加平均値が、 $0.25 \leq r/R$ の相加平均値 ≤ 0.90 を満たすように、該ワックス成分が結着樹脂中に実質的に球状及び／又は紡鐘形の島状に分散されていることを特徴とする請求項32に記載の画像形成方法。

【請求項34】 該現像工程において、現像領域におけるトナー担持体面の移動速度が、静電潜像担持体面の移動速度に対し、1.05～3.0倍の速度であり、該トナー担持体の表面粗度Ra(μm)が1.5以下であることを特徴とする請求項26乃至33のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項35】 該トナー担持体と対向して強磁性金属ブレードを微小間隔をもって配することを特徴とする請求項26乃至34のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項36】 該トナー担持体と対向して弾性体からなるブレードを当接することを特徴とする請求項26乃至34のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項37】 該静電潜像担持体とトナー担持体がある一定の間隙を有し、交互電界を印加しながら現像することを特徴とする請求項26乃至36のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項38】 該帯電工程が、帯電部材を静電潜像担持体に接触させて、外部より帯電部材に電圧を印加し、静電潜像担持体を帯電することを特徴とする請求項26乃至37のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項39】 該中間転写体上のトナー像を、転写装

6

置を用いて転写材に静電転写する第2の転写工程の際に、該中間転写体と転写装置とが該転写材を介して当接することを特徴とする請求項26乃至38のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項40】 該加熱定着工程が、オフセット防止用液体の供給がない、或いは、定着器クリーナーを有しない加熱定着装置により、トナー画像を記録材に加熱定着することを特徴とする請求項26乃至39のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項41】 該加熱定着工程が、固定支持された加熱体と、該加熱体に対向圧接し、且つ、フィルムを介して該加熱体に密着させる加圧部材により、トナー画像を記録材に加熱定着することを特徴とする請求項26乃至39のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項42】 転写後の静電潜像担持体上の未転写の残留トナーをクリーニングして回収し、回収した該トナーを現像手段に供給して再度現像手段に保有させ、静電潜像担持体上の静電潜像を現像するトナーリユース機構を有することを特徴とする請求項26乃至41のいずれかに記載の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真法、静電記録法、磁気記録法、トナージェット法などを利用した記録方法に用いられる乾式トナー（以下トナーと称す）、及び、該トナーを用いた画像形成方法に関するものである。詳しくは、複写機、プリンター、ファクシミリ、プロッター等に利用し得る画像記録装置に用いられるトナー、及び、該トナーを用いた画像形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、電子写真法としては多数の方法が知られているが、一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により像担持体（感光体）上に電氣的潜像を形成し、次いで、該潜像をトナーで現像を行って可視像化し、必要に応じて紙などの転写材にトナー像を転写した後に、熱・圧力等により転写材上にトナー画像を定着して複写物を得るものである。

【0003】電氣的潜像を可視化する方法としては、カスケード現像法、磁気ブラシ現像法、加圧現像方法等が知られている。さらには、磁性トナーを用い、中心に磁極を配した回転スリーブを用い感光体上とスリーブ上の間を電界にて飛翔させる方法も用いられている。

【0004】二成分現像方式は一成分方式と比べて、ガラスビーズや鉄粉等のキャリア粒子が必要なため、現像装置自体を小型化・軽量化するのが困難である。さらには、二成分現像方式はキャリア中のトナーの濃度を一定に保つ必要があるため、トナー濃度を検知し必要量のトナーを補給する装置が必要である。よって、ここでも現像装置が大きく重く、また、かかるコストも高くなる。

(5)

7

一成分現像方式ではこのような装置は必要とならないため、やはり小さく軽く安価にできるため好ましい。

【0005】また、近年は乾式トナーを記録材上に静電気力によって直接塗布し、熱・圧力等により転写材上にトナー画像を定着して複写物を得る、いわゆるトナージェット方式も提案されている。トナージェット方式は、静電潜像担持体等の部材を必要とせずに記録材上に直接的に乾式トナーを転写するため、旧来からの静電荷像現像方式に比べ、装置の簡略化が可能であり、低価格化において好ましい。また、印字速度の点で、印刷の高速化

や高速フルカラー印刷に対して、多くの可能性がある。【0006】また、プリンター装置はLBP又はLEDプリンターが最近の市場の主流になっており、技術の方向としてより高解像度即ち、従来300dpi程度であったものが1200、2400dpiとなってきている。その流れに従って現像方式もこれにともなってより高精細が要求されてきている。また、複写機においてもデジタル化による高機能化が最近の市場の主流になってきており、従って現像方式も高解像度の方向に進んでおり、プリンターと同様に高解像・高精細の現像方式が要求されてきている。

【0007】そこでトナーの高精細化現像を目的として、トナー粒子に所望の摩擦帯電性を付与する添加剤として、特定の荷電制御剤を添加することが行われている。今日当該技術分野で知られている公知の荷電制御剤としては、負摩擦帯電性として、モノアゾ染料の金属錯塩、ヒドロキシカルボン酸、ジカルボン酸、芳香族ジオール等の金属錯塩、酸成分を含む樹脂等がある。正摩擦帯電性として、ニグロシン染料、アジン染料、トリフェニルメタン系染顔料、4級アンモニウム塩、4級アンモニウム塩を側鎖に有するポリマー等が知られている。

【0008】これらの荷電制御剤の多くは有色であるため、カラートナーへの利用には制限があるために、十分な荷電制御性を発揮できないものが多い。また、ごく少数の荷電制御剤は無色であるが、荷電制御能が十分でなく、ハイライトの均一性が得られなかったり、耐久試験での画像濃度の変動が大きい等の欠点を有し、実用的なトナー性能にはなり得ていない。

【0009】従来、芳香族カルボン酸類の金属錯体・金属塩は、特開昭53-127726号公報、特開昭57-111541号公報、特開昭57-124357号公報、特開昭57-104940号公報、特開昭61-69073号公報、特開昭61-73963号公報、特開昭61-267058号公報、特開昭62-105156号公報、特開昭62-145255号公報、特開昭62-163061号公報、特開昭63-208865号公報、特開平3-276166号公報、特開平4-84141号公報、特開平8-160668号公報をはじめとしていくつか提案されている。しかしながら、これらの公報に提案されているものは、摩擦帯電付与という観

8

点からはいずれも優れたものであるが、現像性において、特に画像濃度と画像カブリのバランスをとるのが困難であり、トナーの荷電制御能としては未だ不十分である。

【0010】そこで、摩擦帯電性を向上させる方法として形状係数SF-1及びSF-2を規定したトナーが提案されている。かかるトナーは、表面が均一に摩擦されやすいために摩擦帯電性において向上し、現像性や転写性に関しては、ある程度の改善が認められるが、効果としては不十分であり、現像性においては高精細化を達成するには至っていなかった。

【0011】一方、高解像・高精細の現像方法の要求に対し、特開平1-112253号公報、特開平1-191156号公報、特開平2-214156号公報、特開平2-284158号公報、特開平3-181952号公報、特開平4-162048号公報等では特定の粒度分布を有する小粒径トナーが提案されているが、やはり上述の如きトナー劣化等による画質低下や転写性の問題に加え、トナーの使用環境が低温低湿下である場合、トナーの過剰な帯電による現像効率の低下を招き、解像度を著しく低下させる等の問題を有していた。

【0012】また、特開平9-160283号公報では、平均粒径が6~10 μ mで、平均円形度が0.85~0.98を有し、円形度が0.85以下の粒子の含有率が10重量%以下であるトナーが提案されており、トナーの流動性や帯電立ち上がり性及びクリーニングブレードによるクリーニング性について言及されているものの、トナーの小粒径化に伴うトナーの耐久性や環境安定性については全く配慮されておらず、高精細現像には至っていない。

【0013】更に、特開平9-197714号公報では、現像剤粒子の50%平均径Aと10%平均径Bとの比B/Aが40~80%で、平均円形度が0.93~1.0で、円形度が0.85以下の割合が3.0%以下となる様にトナー形状をコントロールすることにより総合的に考慮した現像剤について提案されている。しかし、現像剤の画像濃度の安定性等にある程度の改善が見られるものの、平均円形度が0.96を超え、50%平均径が8 μ m以下の小粒径化トナーについては全く考慮されておらず、上述の如き問題点に対し改善の余地を残しているのが実状である。

【0014】また、トナーが小径化するに従い、転写ではトナー粒子にかかるクーロン力に比べて、トナー粒子の感光体への付着力（鏡像力やファンデルワールス力など）が大きくなってきて結果として転写残トナーが増加する傾向があった。

【0015】また、高温高湿等の環境下において、トナーの現像安定性が要求されているが、特に小粒径化トナー等では、これらの要求を十分に満足するトナーがない。

50

(6)

9

【0016】上記に挙げたようなトナーに対して要求される種々の性能は互いに相反的であることが多く、しかもそれらを共に高性能に満足することが近年ますます望まれ、更に現像特性をも包括した総括的対応についての研究が行われてきてはいるが、未だ十分なものはない。

【0017】また、さらには、自然保護的エコロジーの観点から、廃棄の対象となる廃トナーの少ないシステムが望まれている。また、重金属等の人体に有害な物質を含有しない乾式トナー及び該トナーを用いた画像形成方法が求められている。これらのためにも、乾式トナーと、現像プロセス、特に静電潜像担持体、中間転写体、帯電部材等とのマッチングに優れるトナー、及びそのトナーに良好に適応した現像方法が必要である。

【0018】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記の従来技術の問題点を解決した乾式トナー及び画像形成方法を提供することにある。

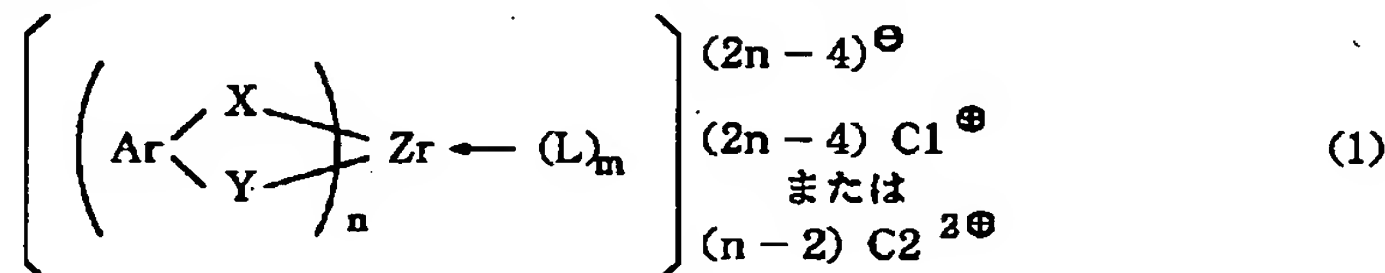
【0019】即ち、本発明の目的は、重金属等を使用せずに帯電制御性に優れた乾式トナーを提供することにある。

【0020】さらに本発明の目的は、トナーの帯電安定性を改善することにより、画像濃度と画像カブリ・ゴーストのバランスのとれた乾式トナー及び画像形成方法を提供することにある。

【0021】さらに、本発明の目的は、該トナーを用いる画像形成方法において、現像スリーブや感光体ドラム、中間転写体等に悪影響を及ぼさない、電子写真プロセスに高度に適用した乾式トナー及び画像形成方法を提供することにある。

【0022】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、ジルコニウムを有する有機金属化合物とポリカーボネート系樹脂を含有する乾式トナーについて、トナー粒子の粒径頻度分布と円形度頻度分布が現像性と環境安定性及び耐久性に及ぼす影響を検討したところ、非常に深い関わりがあることを見出し、本発明に至った。



【0028】一般式(1)において、Arは置換基としてアルキル基、アリール基、アルアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、水酸基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、アシルオキシ基、カルボキシ基、ハロゲン、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、アミド基、カルバモイル基を有していてもよい。芳香族残基を表わし、X、Yは-O-、-CO-O-を表わし、X、Yは同じであっても異なってもよく、Lは中性

10

*【0023】すなわち本発明は、結着樹脂、着色剤、ワックス及び有機金属化合物を少なくとも含有するトナーにおいて、①該有機金属化合物が、金属元素としてジルコニウムを有し、配位子として芳香族ジオール、芳香族ヒドロキシカルボン酸又は芳香族ポリカルボン酸を配位しているジルコニウム錯体あるいはジルコニウム塩であり、②該トナーの結着樹脂の0.1～50重量%がポリカーボネート系樹脂であり、且つ、該ポリカーボネート系樹脂のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によるメインピーク分子量が1000～50万であることを特徴とする乾式トナーに関する。

【0024】更に、本発明は、該トナーを用いた画像形成方法に関する。

【0025】

【発明の実施の形態】本発明の乾式トナーに好適な有機ジルコニウム化合物としては、ジルコニウムの錯化合物あるいはジルコニウムの芳香族カルボン酸塩である。また更に好適な有機金属化合物としては、金属イオンとしてジルコニウムイオンを有し、該イオンとして芳香族カルボン酸を有するジルコニウム塩である。該ジルコニウムには、ジルコニウム元素基準でハフニウム元素を20wt%未満で含んでいても良い。また、ジルコニウムの錯化合物及びジルコニウムの芳香族カルボン酸塩の配位子として、芳香族ジオール、芳香族ヒドロキシカルボン酸又は芳香族ポリカルボン酸を2～4個キレート形成しているものが好ましく、さらには、2～3個有しているものが好ましい。更に、キレート形成数の異なる錯体、錯塩、あるいは配位子の異なる錯体、錯塩の混合物であっても良い。また、酸イオンのイオン化数が異なる塩の混合物であっても良い。

【0026】芳香族ジオール、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族ポリカルボン酸のジルコニウム錯体あるいはジルコニウム錯塩としては、一般式(1)で表わせる有機ジルコニウム化合物が好ましい。

【0027】

【化1】

配位子、水、アルコール、アンモニア、アルキルアミン、ピリジンを表わし、C1は1価のカチオン、水素、1価の金属イオン、アンモニウム、アルキルアンモニウムを表わし、C2は2価のカチオン、2価の金属イオンを表し、nは2、3、4を表わし、mは0、2、4を表わす。各錯体または錯塩において配位子となる芳香族カルボン酸類、芳香族ジオール類は同じのものであっても異なるものであってもよい。またn、mの数の異なる錯化合物の混合物であっても良い。結着樹脂中への錯体、錯

(7)

11

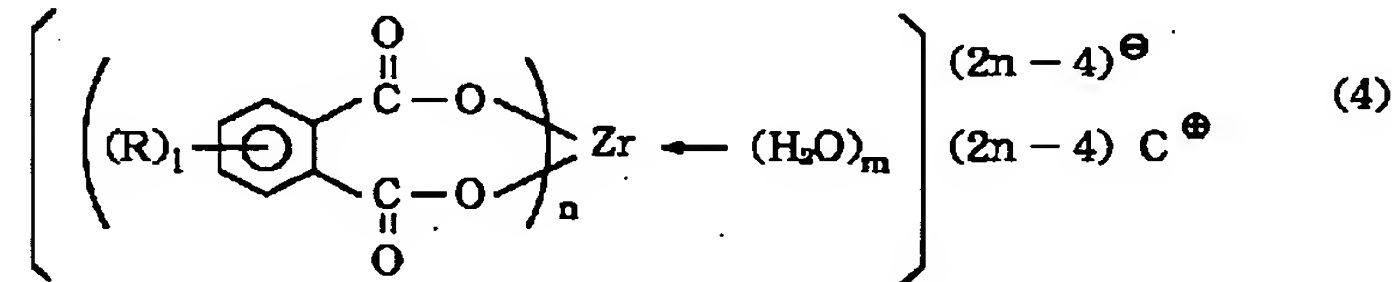
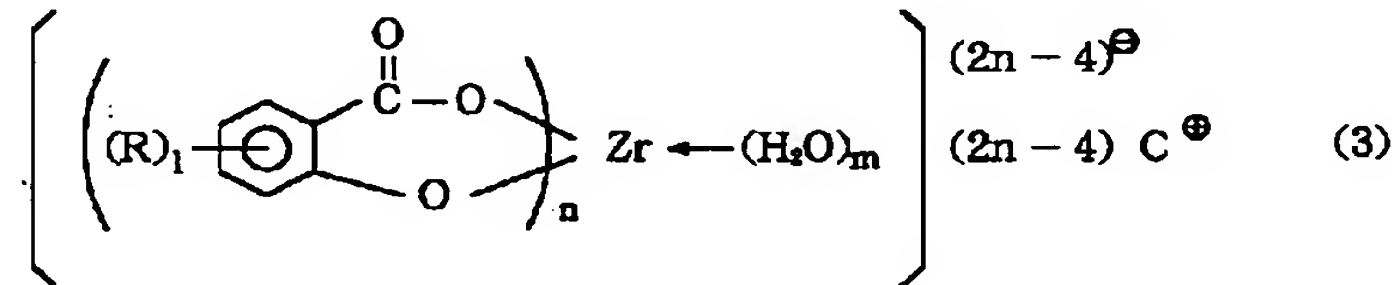
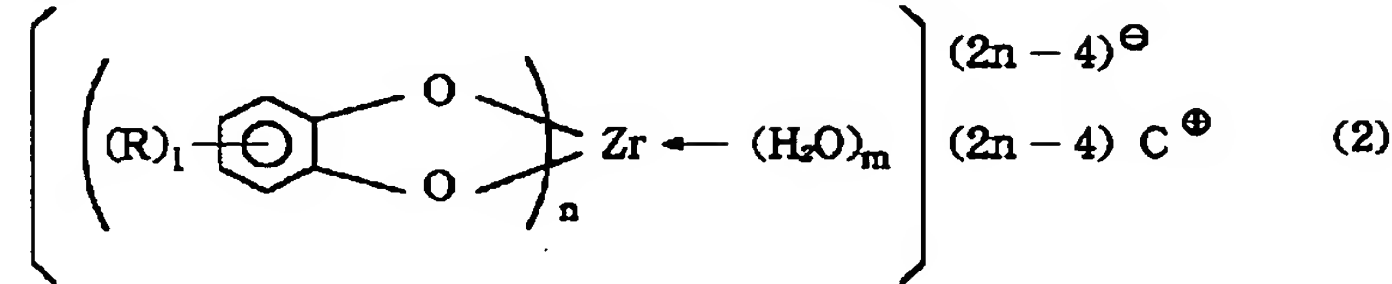
塩の分散性向上の観点あるいは帯電性向上の観点から、芳香族残基としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環が好ましく、置換基としてはアルキル基、カルボキシ基、水酸基が好ましく、Lとしては水が好ましく、C1としては水素、ナトリウム、カリウム、アンモニウム、アルキルアンモニウムが*

*好ましい。

【0029】更に好ましい錯体あるいは錯塩は一般式(2)、(3)、(4)で表わせる有機ジルコニウム化合物である。

【0030】

【化2】



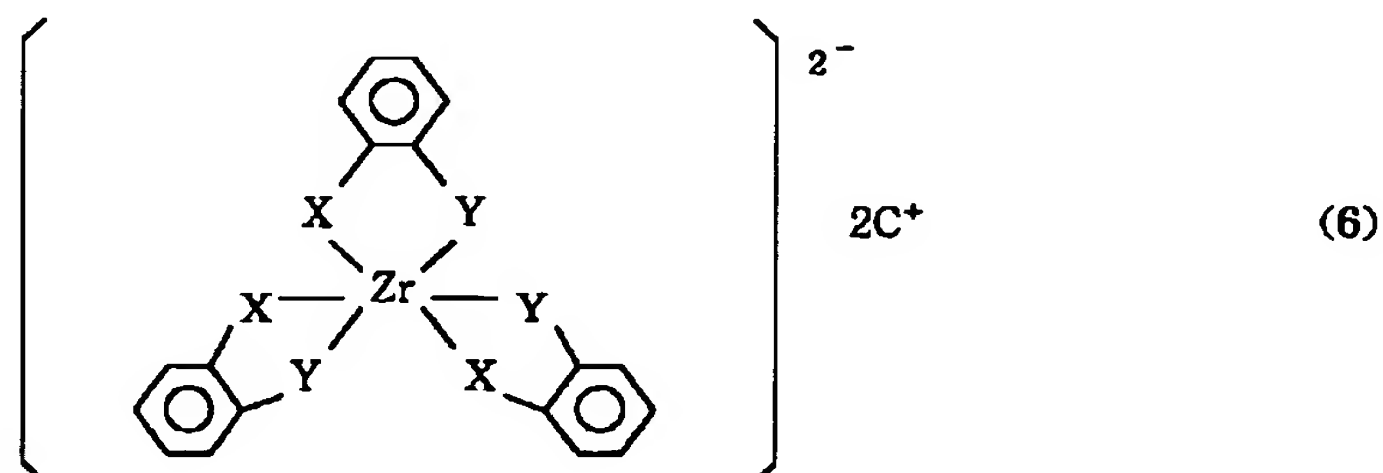
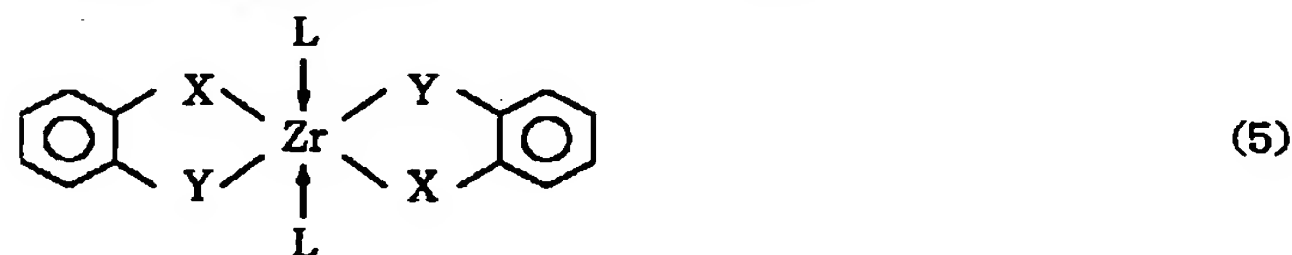
【0031】一般式(2)、(3)、(4)において、Rは水素、アルキル基、アリール基、アルアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、水酸基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、カルボキシ基、ハロゲン、ニトロ基、アミノ基、カルバモイル基を表わし、相互に連結して脂肪族環、芳香環あるいは複素環を形成しても良く、この場合この環に置換基Rを有していても良く、置換基Rは1から8個持っていていてもよく、それぞれ同じであっても、異なってもよく、Cは1価のカチオン、水素、アルカリ金属、アンモニウム、アルキルアンモニウムを表わし、1は1~8の整数を表わし、nは2、3、4を表わし、mは0、2、4を表わし、各錯体または錯塩において配位子となる芳香族カルボン酸類、芳香族ジオール類は同じ物であっても異なるものであってもよい。またn、mの数の異なる錯化合物の混合物であっても良い。結着樹脂中への

錯体、錯塩の分散性向上の観点あるいは帯電性向上の観点から、置換基Rとしてはアルキル基、アルケニル基、カルボキシ基、水酸基が好ましく、Cとしては水素、ナトリウム、カリウム、アンモニウム、アルキルアンモニウムが好ましい。特に好ましいのは、カウンターイオンを有さない、一般式においてn=2の場合のジルコニウム中性錯体であり、優れた環境安定性が得られ、結着樹脂中への分散性にも優れ、良好な耐久性が得られる。

【0032】本発明に用いられるジルコニウム錯体あるいは錯塩は、六配位または八配位の錯化合物で、八配位の中には、配位子が橋かけした複核錯化合物となり示性式上六配位となる錯化合物がある。このような錯化合物の構造の代表的なものを、以下の一般化学式(5)~(9)でその構造を例示する。以下の構造の中には配位子Lを持たないものも包含する。

【0033】

【化3】



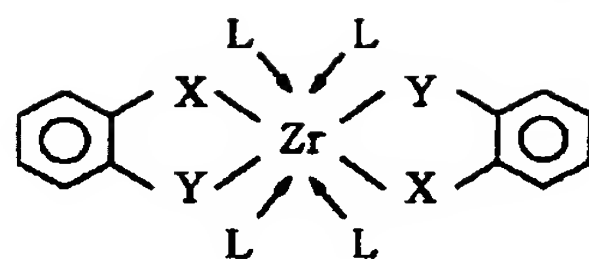
(8)

13

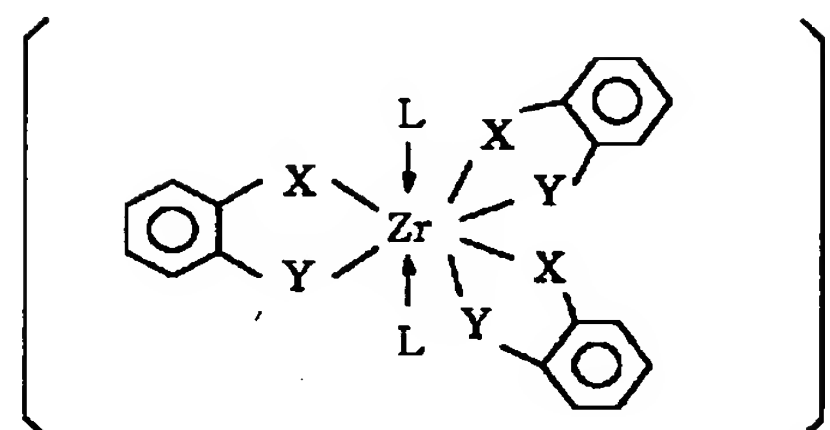
【0034】

* * 【化4】

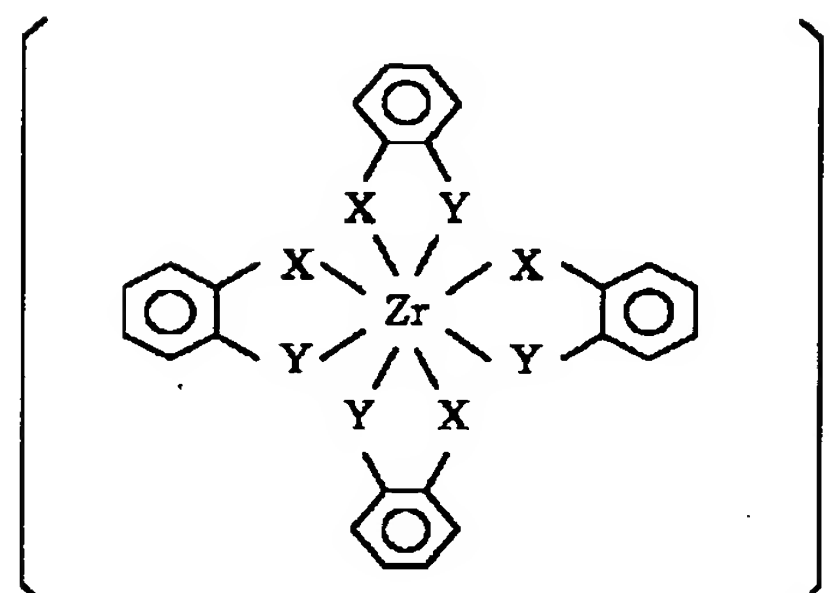
14



(7)

 2^- $2C^+$

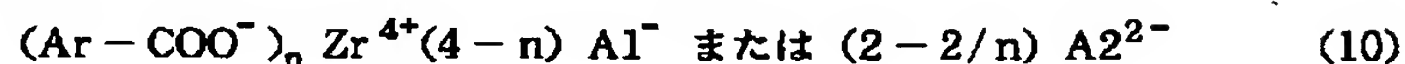
(8)

 4^- $4C^+$

(9)

【0035】一方、芳香族カルボン酸のジルコニウム塩としては、一般式(10)、(11)で表わせる有機ジルコニウム化合物が好ましい。

※【0036】
【化5】

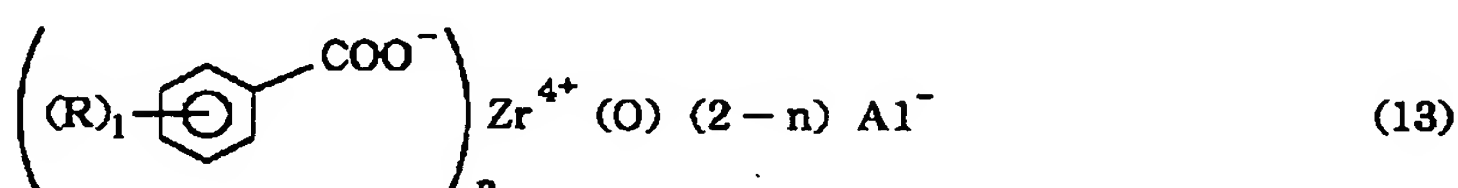
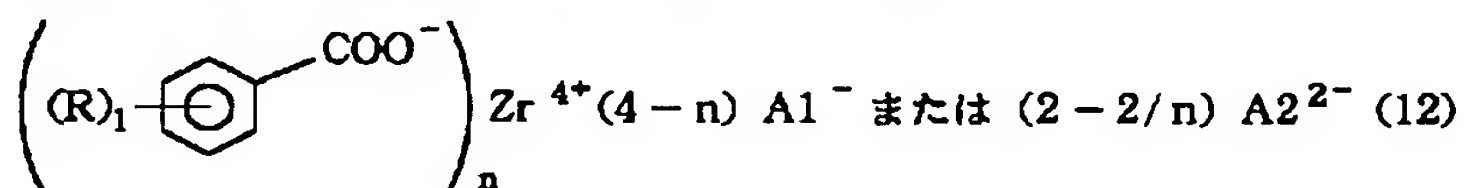


【0037】一般式(10)、(11)において、Arは置換基としてアルキル基、アリール基、アルアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、水酸基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、カルボキシ基、ハロゲン、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、アミド基、カルバモイル基を有していてもよい、芳香族残基を表わし、A1は1価のアニオン、ハロゲンイオン、水酸イオン、硝酸イオンを表わし、A2は2価のアニオン、硫酸イオン、リン酸水素イオンを表し、nは1、2、3、4を表わす。各金属塩において酸イオンとなる芳香族カルボン酸類、芳香族ジオール類は★

30 ★同じものであっても異なるものであってもよい。また、nの数が異なる塩の混合物であっても良い。結着樹脂中への金属塩の分散性向上の観点あるいは帯電性向上の観点から、芳香族残基としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環が好ましく、置換基としてはアルキル基、カルボキシ基、水酸基、アシルオキシ基が好ましく、一般式(10)ではnが4のもの、一般式(11)ではnが2のものが好ましい。

【0038】更に好ましい金属塩は一般式(12)、(13)で表わせるジルコニウム塩である。

【0039】
【化6】



【0040】一般式(12)及び(13)において、Rは水素、アルキル基、アリール基、アルアルキル基、シ

クロアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、水酸基、アルコキシカルボニル基、アリー

(9)

15

ルオキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシル基、カルボキシ基、ハロゲン、ニトロ基、アミノ基、アミド基、カルバモイル基を表わし、相互に連結して脂肪族環、芳香環あるいは複素環を形成しても良く、この場合この環に置換基Rを有していても良い、置換基Rは1から8個持っていてよく、それぞれ同じであっても、異なっていてよく、A1は1価のアニオン、ハロゲンイオン、水酸イオン、硝酸イオンを表わし、A2は2価のアニオン、硫酸イオン、リン酸水素イオンを表し、1は1～8の整数を表わし、nは2、3、4を表わす。各金属塩において酸イオンとなる芳香族カルボン酸類、芳香族ジオール類は同じものであっても異なるものであってもよい。また、nの数が異なる塩の混合物であっても良い。結着樹脂中への金属塩の分散性向上の観点あるいは帯電性向上の観点から、置換基としてはアルキル基、アルケニル基、カルボキシ基、水酸基、アシルオキシ基が好ましく、一般式(12)ではnが4のもの、一般式(13)ではnが2のものが好ましく、優れた環境安定性が得られ、結着樹脂中への分散性にも優れ、優れた耐久性が得られる。

【0041】本発明の有機ジルコニウム化合物は、塩化*

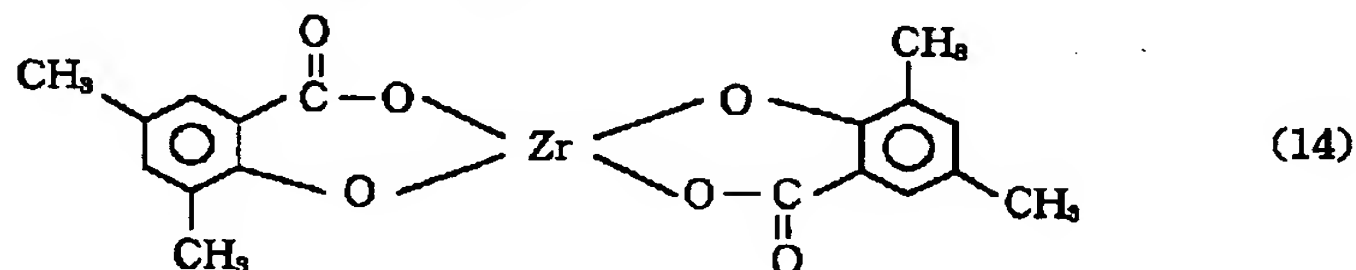
16

*酸化ジルコニウム、硫酸ジルコニウム、有機酸ジルコニウムなどのジルコニウム化合物を水、アルコール、アルコール水溶液に溶解し、芳香族カルボン酸、芳香族ジオールおよびこれらのアルカリ金属塩を添加するか、あるいは芳香族カルボン酸、芳香族ジオールとアルカリ剤を添加することにより合成される。これらの有機ジルコニウム化合物は、アルコール水溶液などで再結晶し、アルコール洗浄で精製する。また、錯塩の場合は、生成物を鉍酸、アルカリ剤、アミン剤で処理することにより種々のカウンターイオンを持つ錯塩が得られる。本発明においては、ジルコニウム錯塩のカウンターイオンに水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオンなど複数種有しているものも含む。

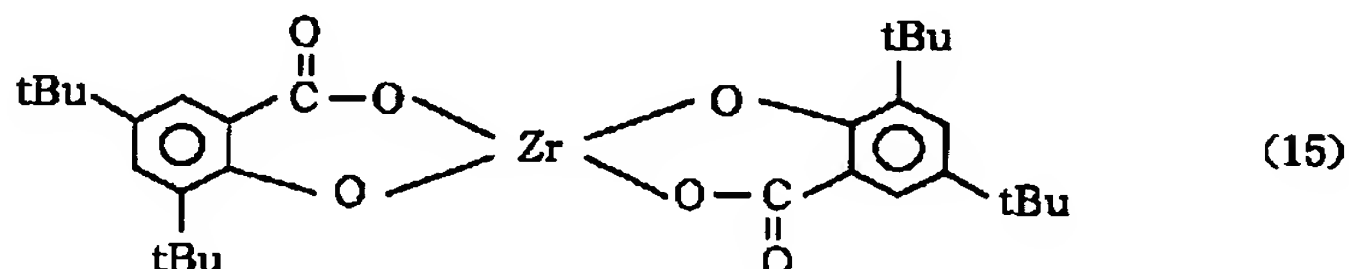
【0042】以下に、本発明に用いられる有機ジルコニウム化合物の具体例を挙げるが、ここでは、示性式を示す。水分子を2～4個配位しているものも含まれるが、ここでは水分子の記載を省略する。また、カウンターイオンは複数種有するものも含むが、ここでは一番多いカウンターイオンのみを記載する。

20 【0043】

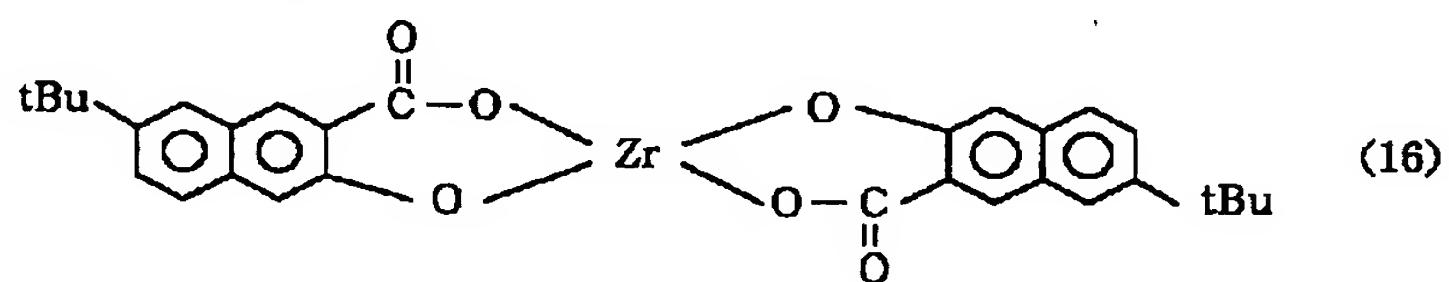
【化7】



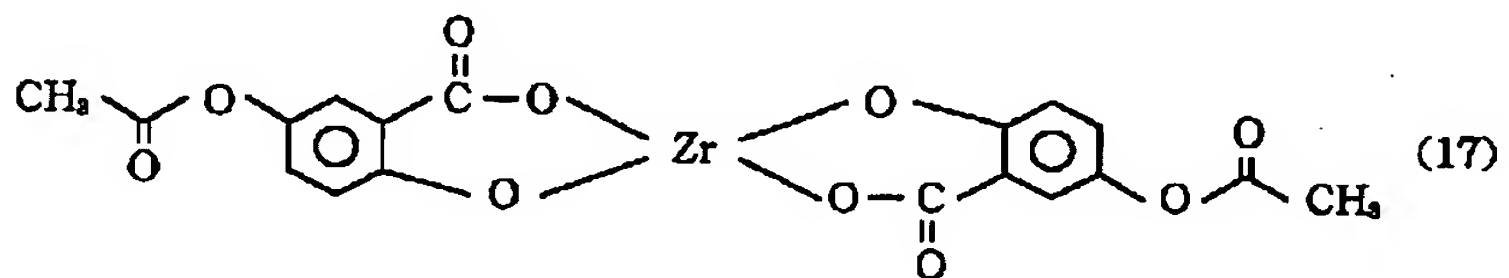
(14)



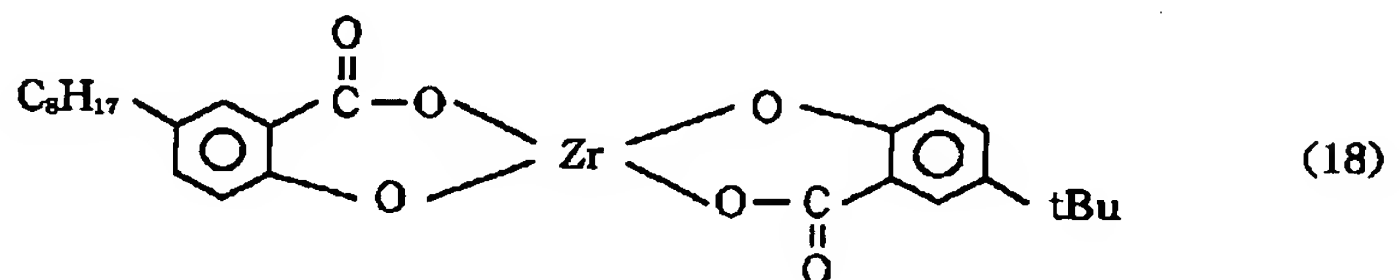
(15)



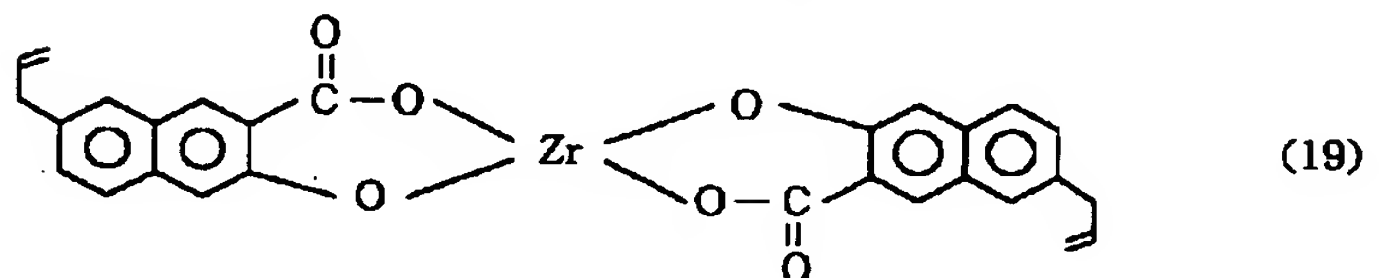
(16)



(17)



(18)

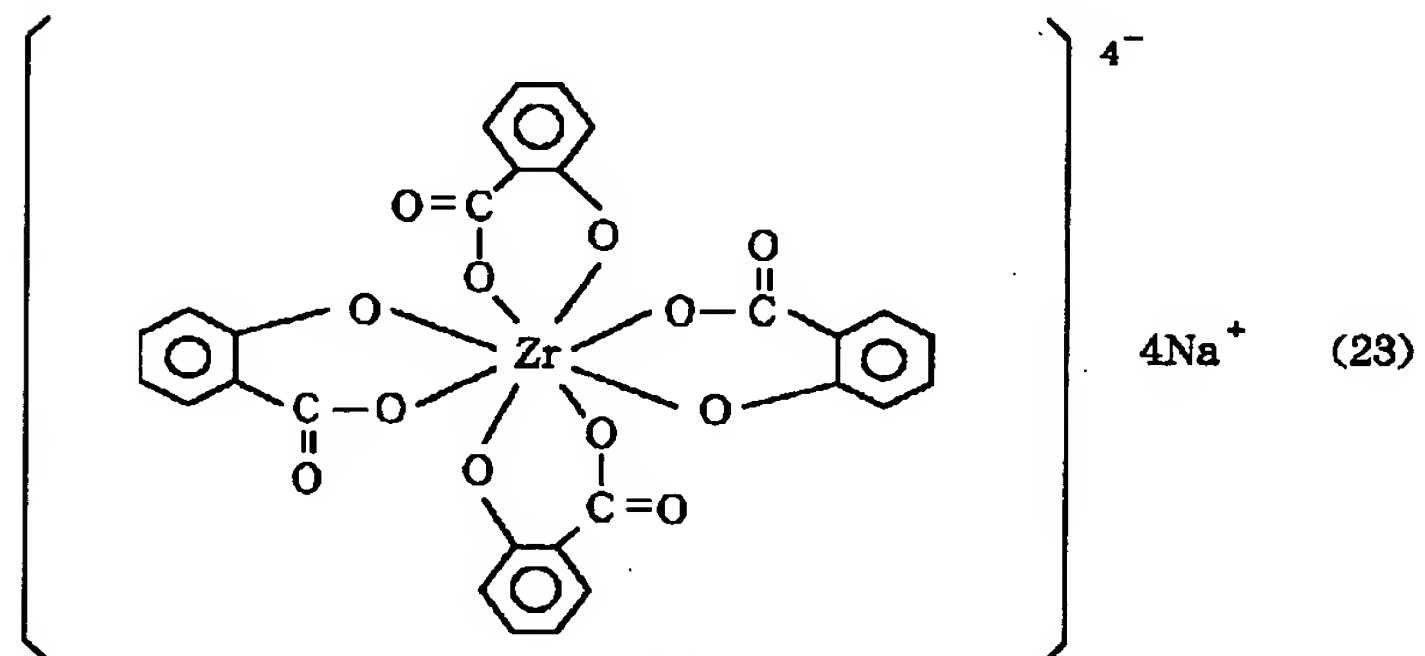
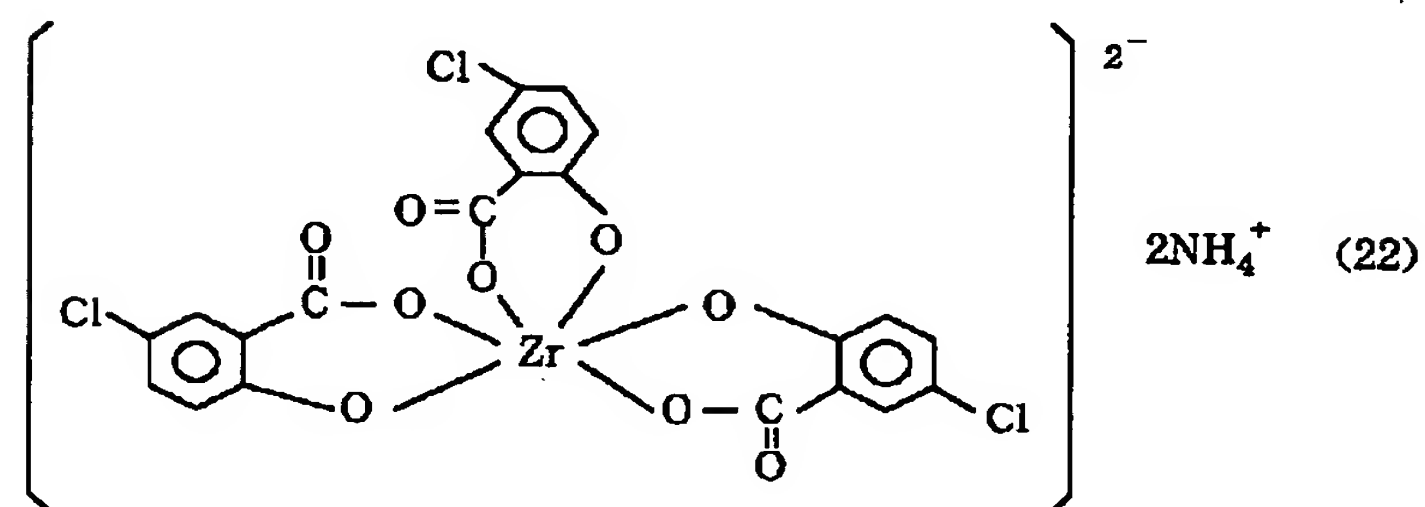
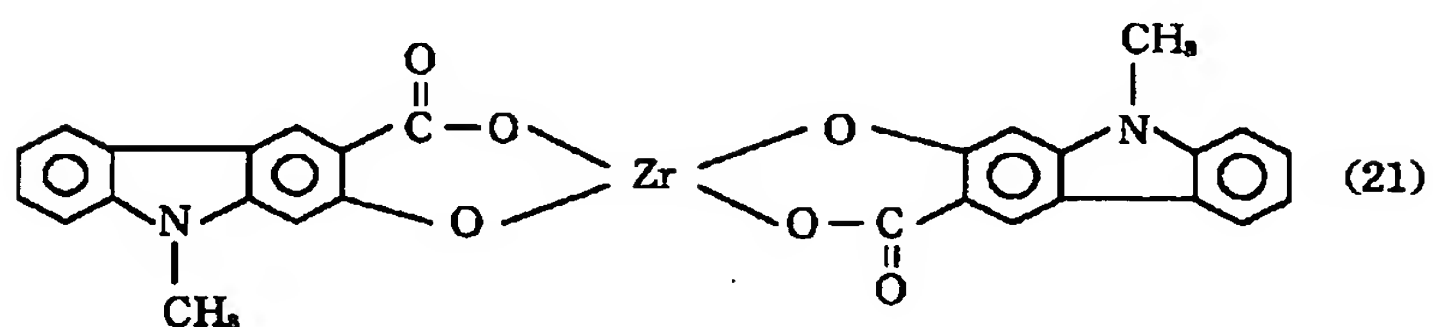
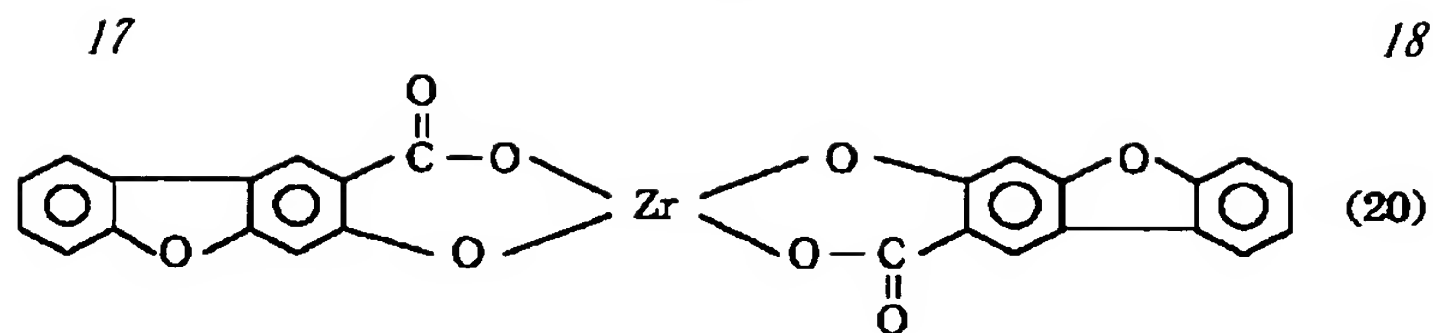


(19)

【0044】

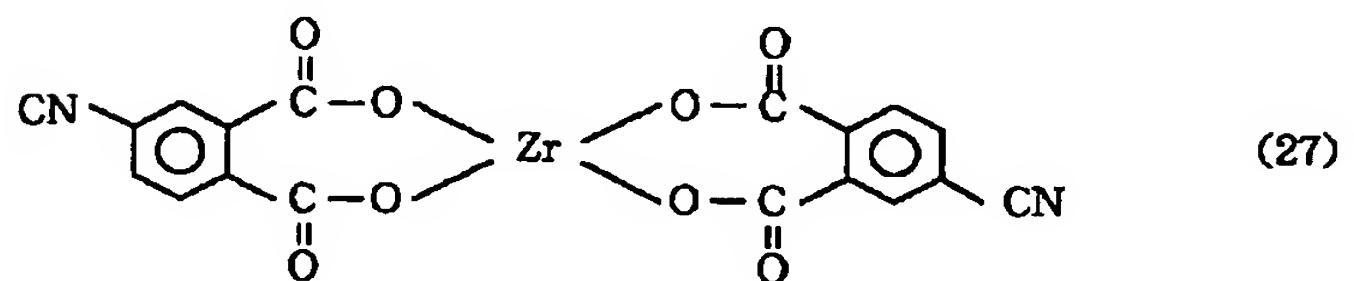
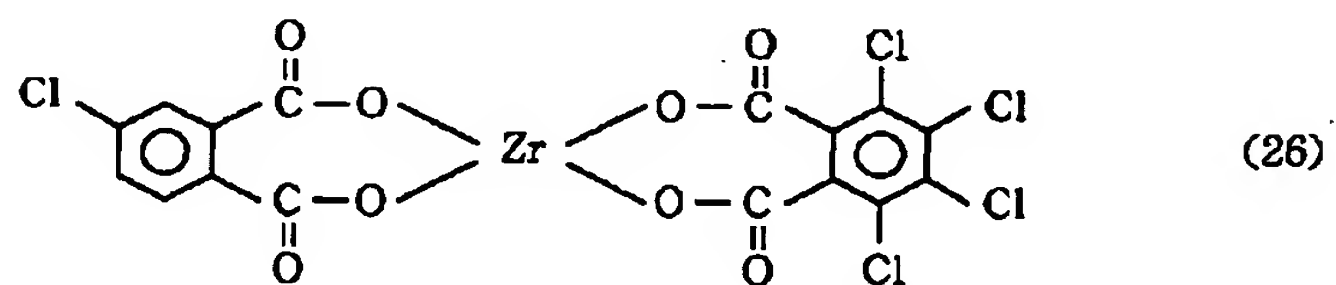
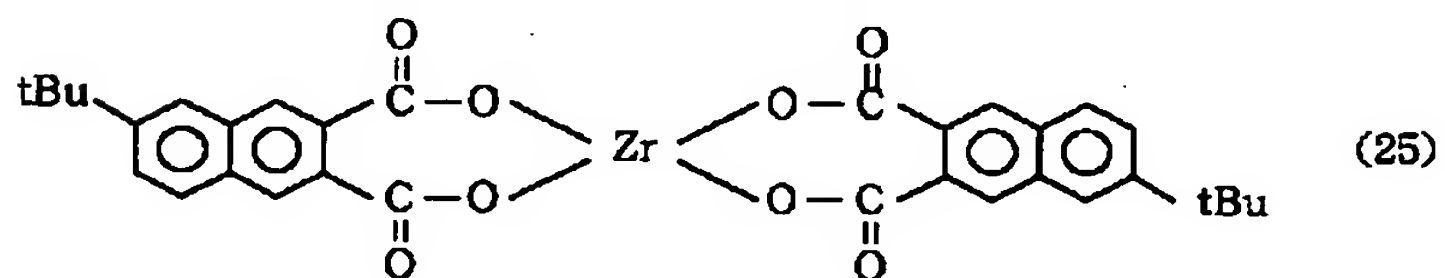
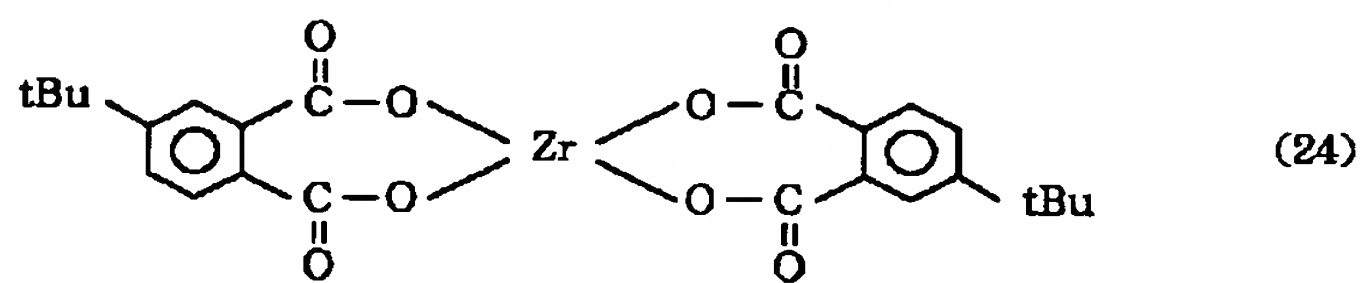
50 【化8】

(10)



【0045】

* 30 * 【化9】



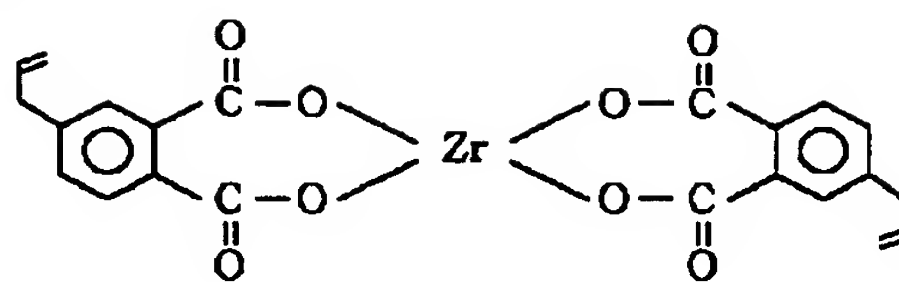
【0046】

50 【化10】

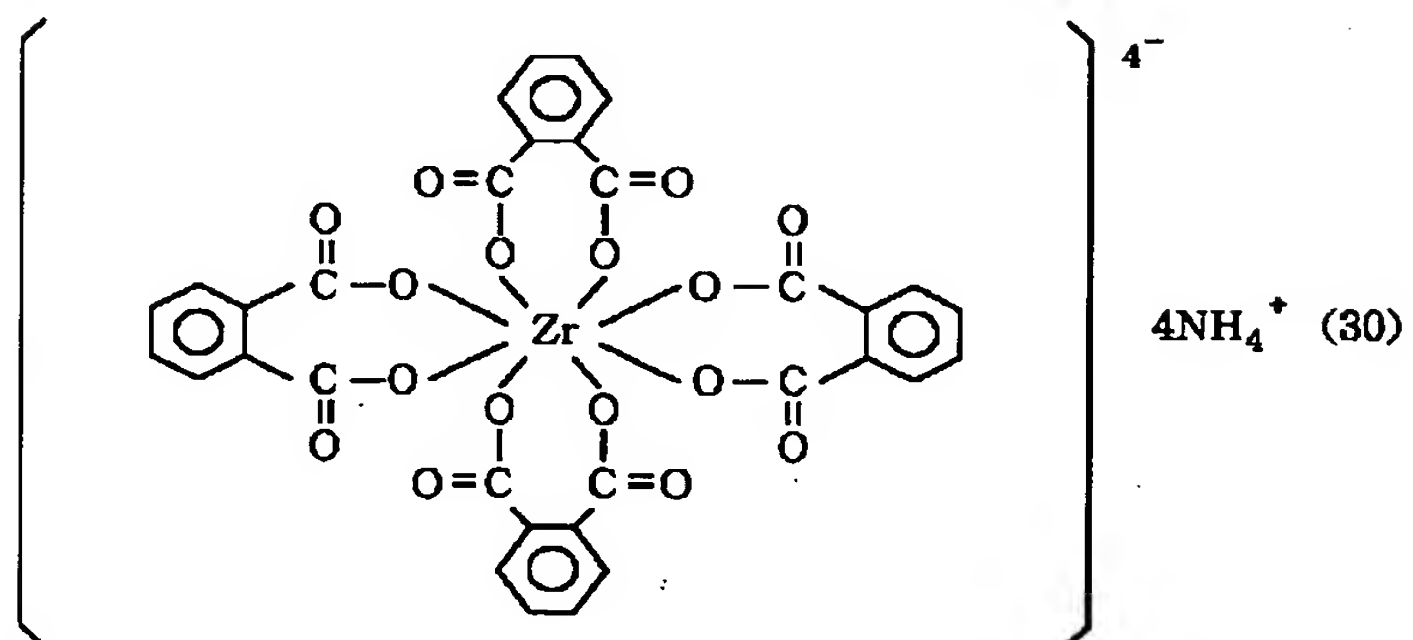
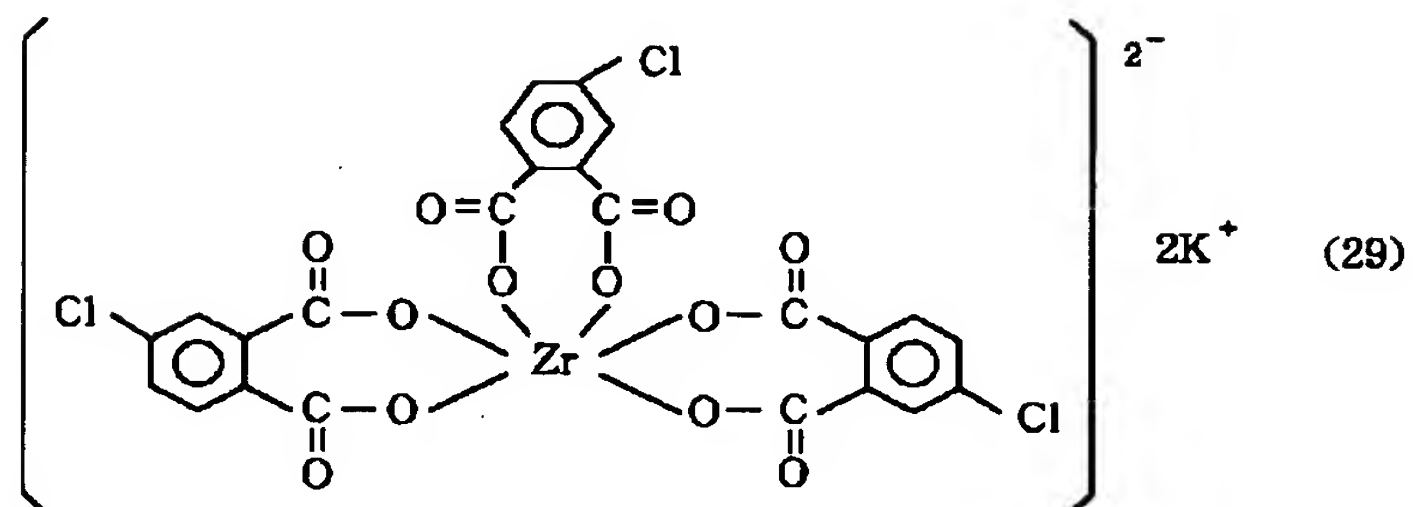
(11)

19

20



(28)



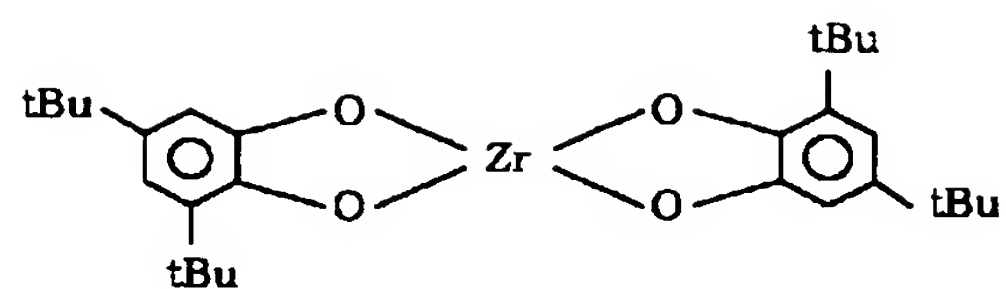
【0047】

【化11】

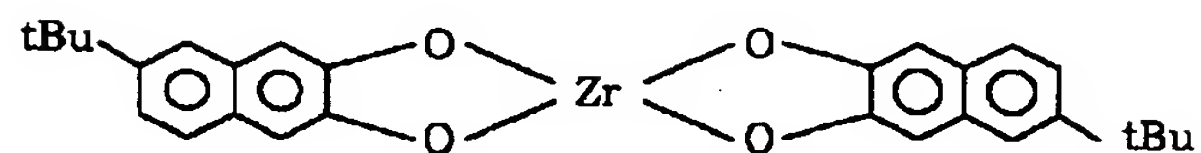
(12)

21

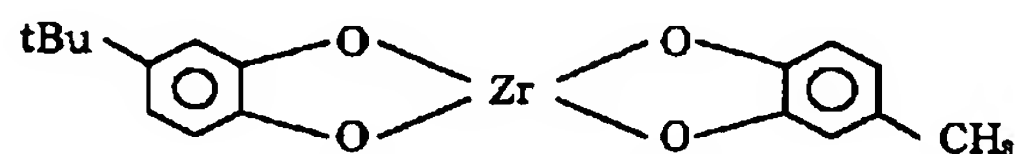
22



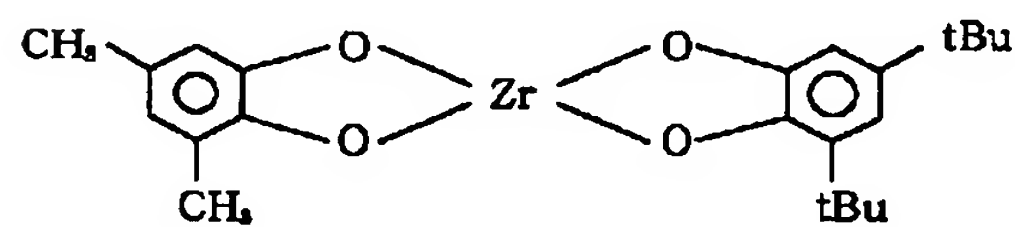
(31)



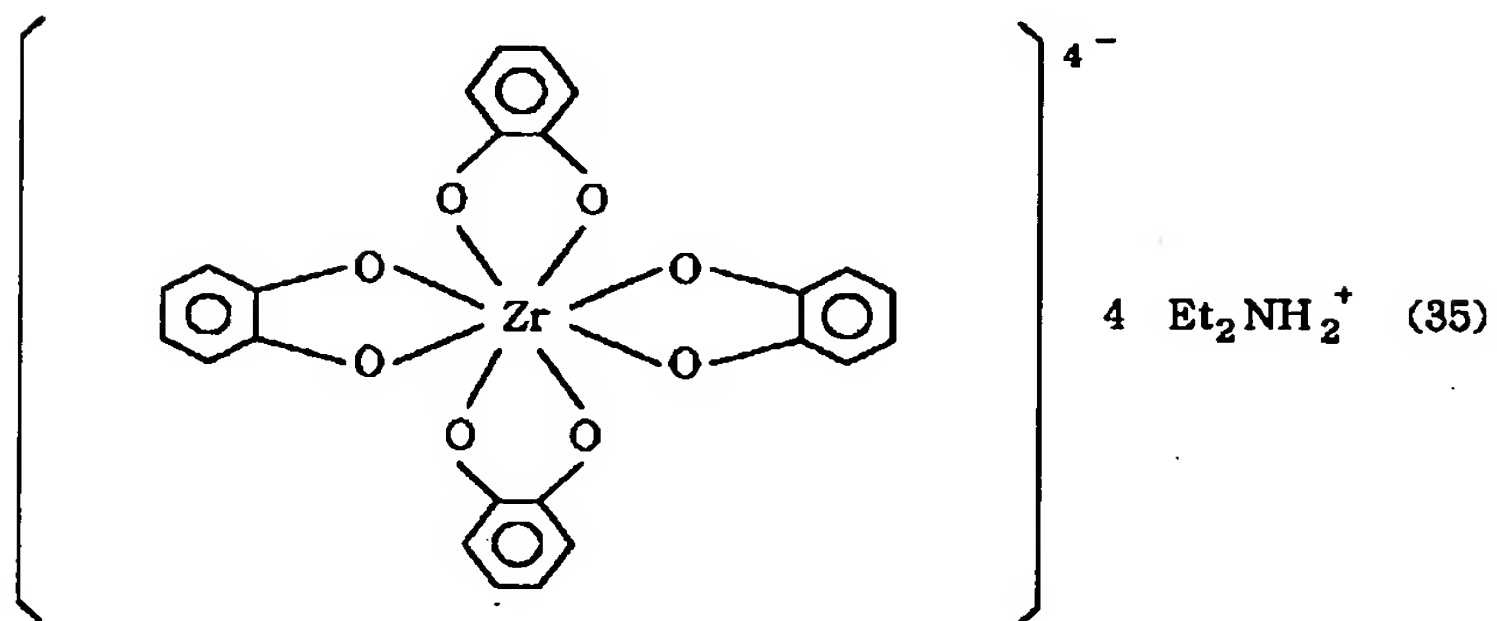
(32)



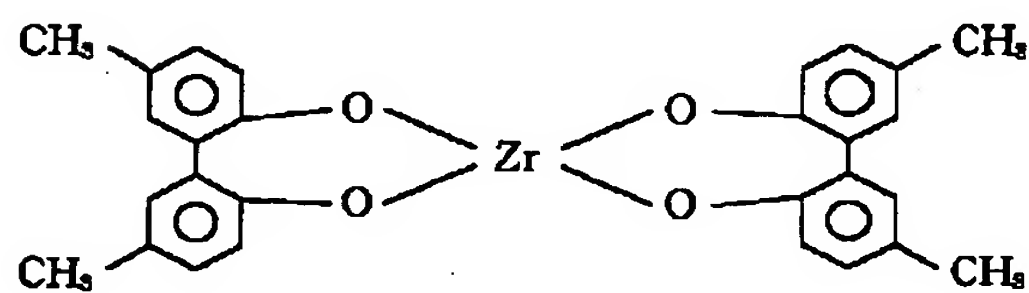
(33)



(34)



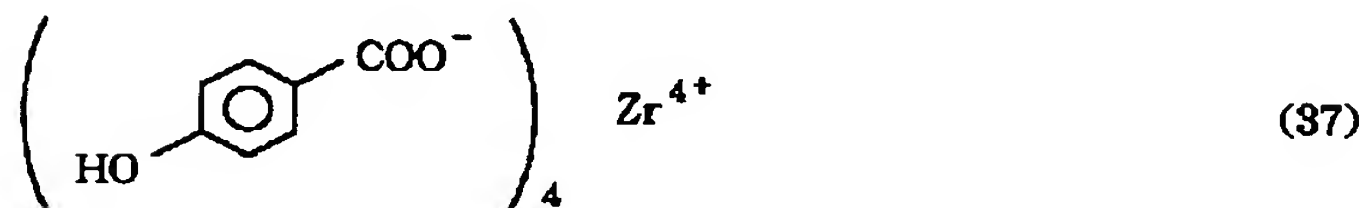
(35)



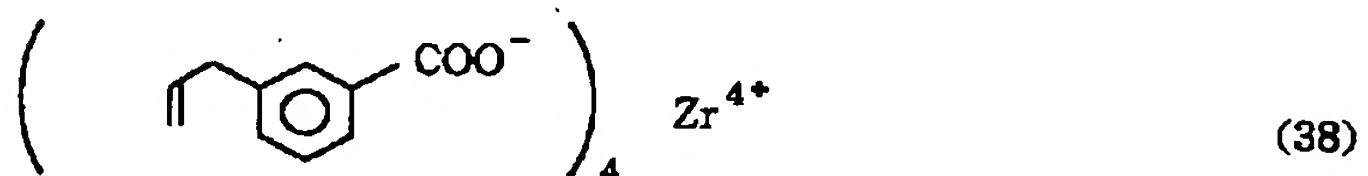
(36)

【0048】

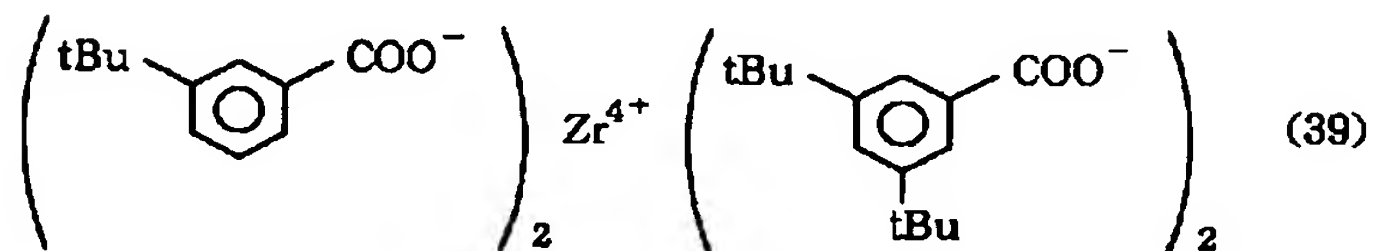
【化12】



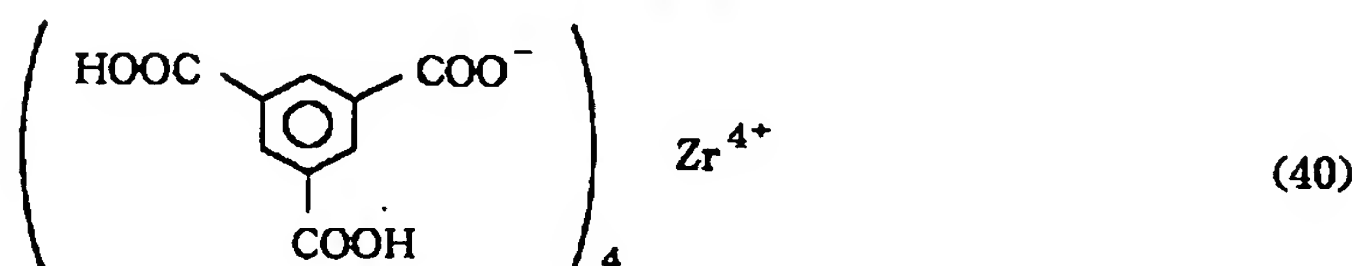
(37)



(38)



(39)



(40)

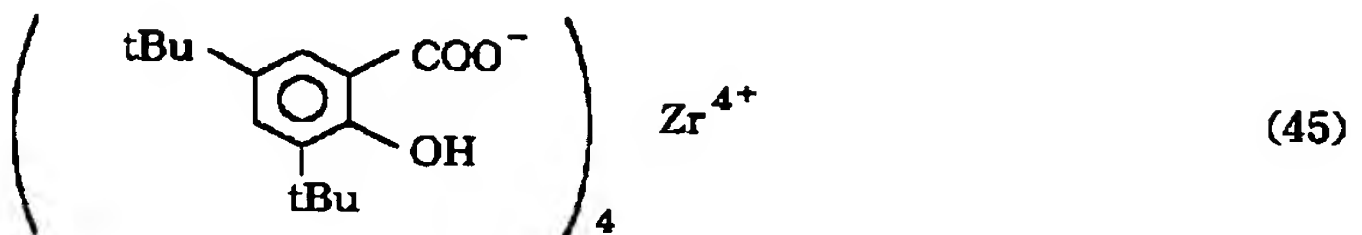
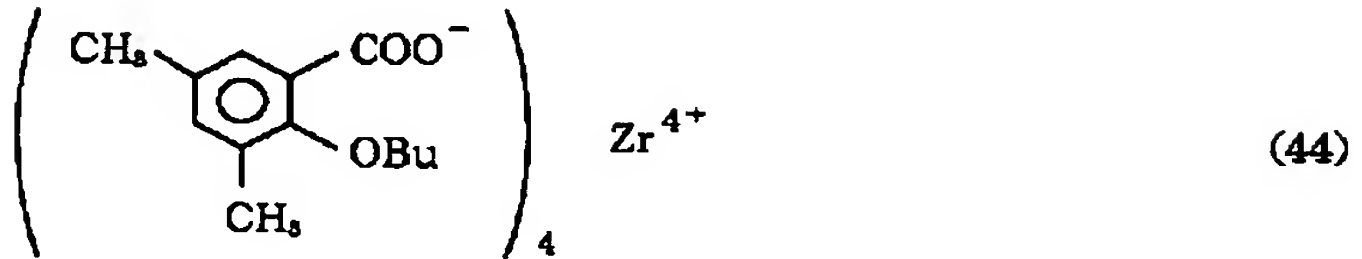
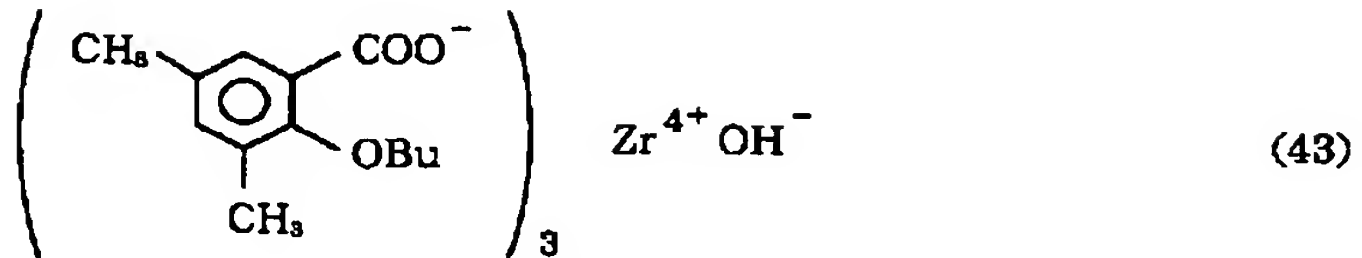
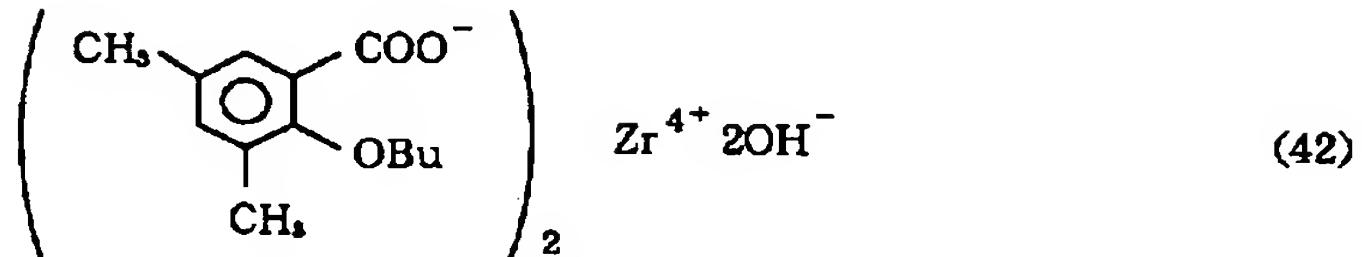
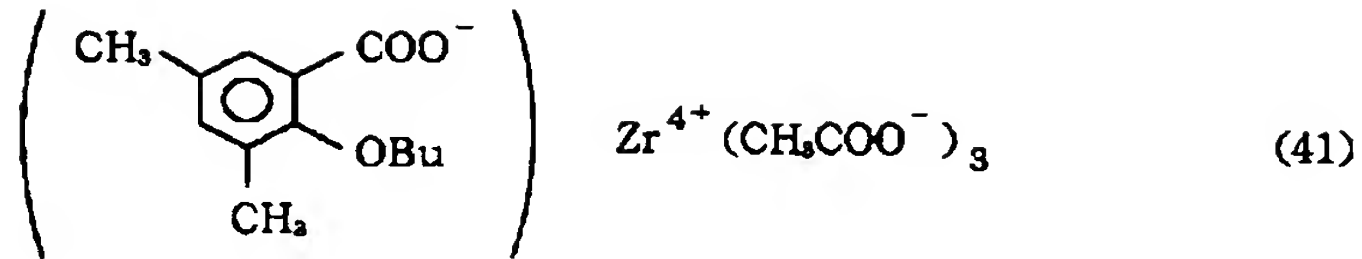
(13)

【0049】

23

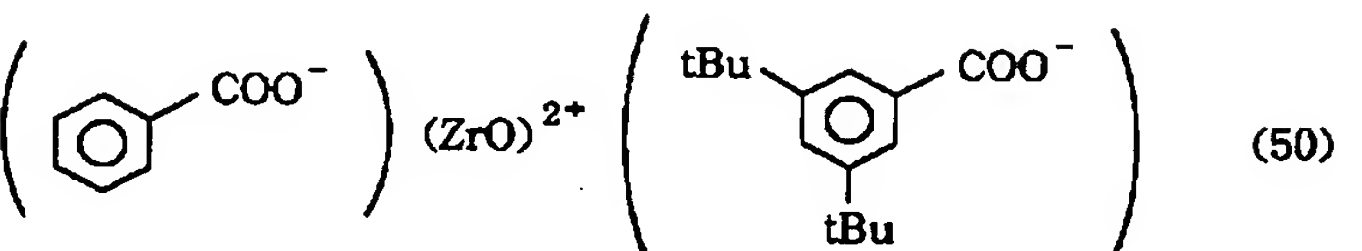
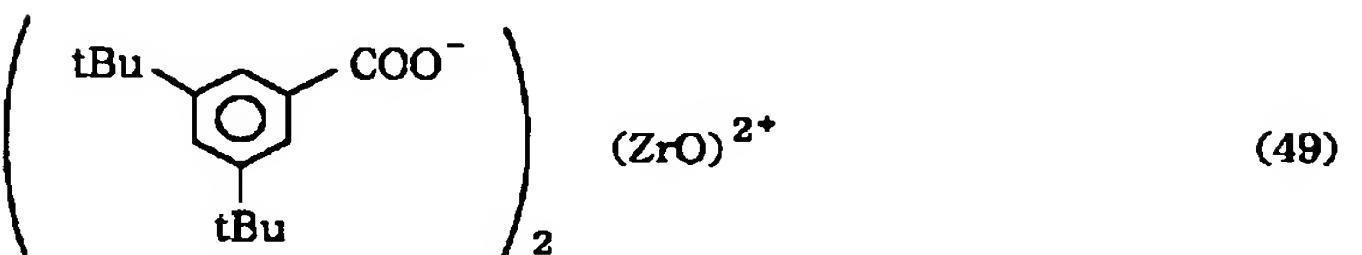
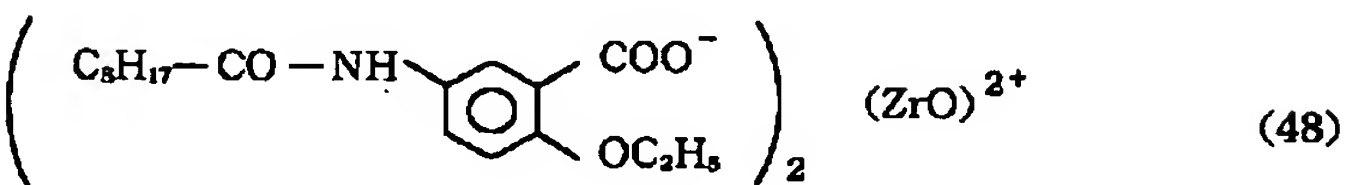
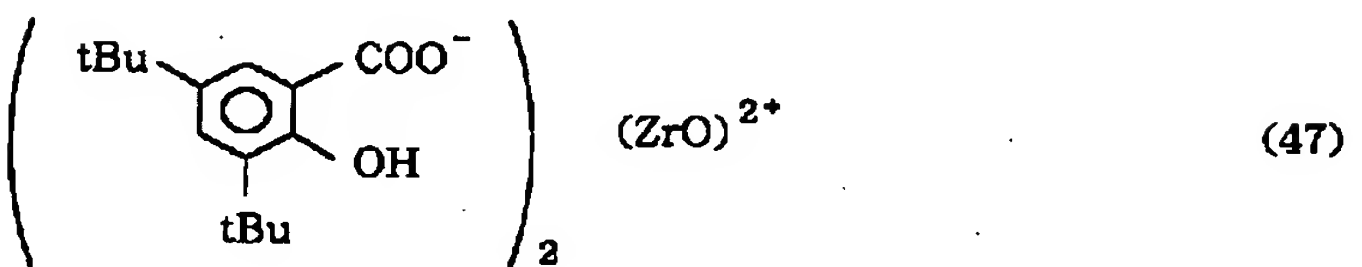
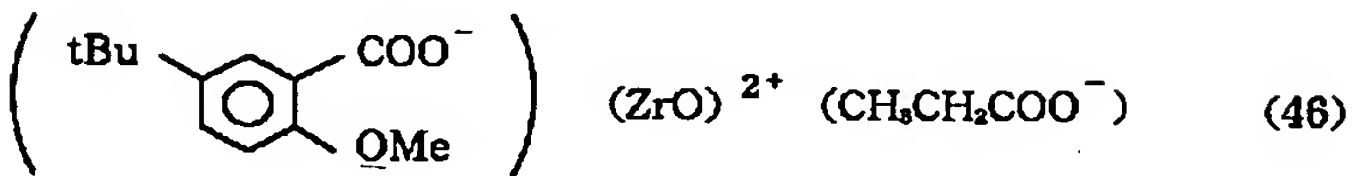
24

* * 【化13】



【0050】

※ ※ 【化14】



【0051】本発明のジルコニウムの錯化合物あるいは
ジルコニウムの芳香族カルボン酸塩をトナーに含有させ

る方法としては、トナー内部に添加する方法とトナー外
部に外添する方法がある。

(14)

25

【0052】内添する場合の添加量は、結着樹脂100重量部に対して0.1～10重量部が好ましく、0.5～5重量部の範囲で使用するのがより好ましい。0.1重量部未満では、トナーの帯電性において改良がみられず好ましくない。また、10重量部を超えると、経済的観点から好ましくない。

【0053】また、外添する場合は、結着樹脂100重量部に対して0.01～5重量部が好ましく、特にメカノケミカル的にトナー表面に固着させるのが好ましい。

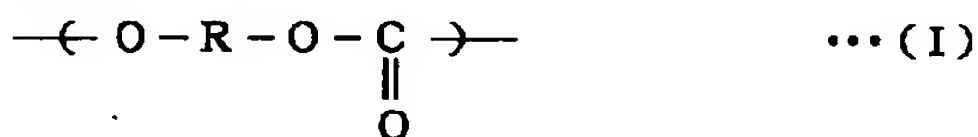
【0054】さらに本発明のジルコニウムの錯化合物あるいはジルコニウムの芳香族カルボン酸塩は、従来の技術で述べたような公知の荷電制御剤と組み合わせて使用することもできる。例えば、他の有機金属錯体、金属塩、キレート化合物で、モノアゾ金属錯体、アセチルアセトン金属錯体、ヒドロキシカルボン酸金属錯体、ポリカルボン酸金属錯体、ポリオール金属錯体、カルボン酸の金属塩、カルボン酸無水物、エステル類などのカルボン酸誘導体や芳香族型化合物の縮合体などが挙げられる。また、ビスフェノール誘導体、カリックスアレーンなどのフェノール誘導体なども用いられる。

【0055】本発明において、トナーの結着樹脂はポリカーボネート系樹脂を併用する。中でも下記一般式

(I) で示される繰り返し単位を分子構造中に有するポリカーボネート系樹脂を併用することが好ましく、トナーの帯電特性が向上し画像カブリや飛び散りが改善されると共に、ドット再現性に優れる高品位な画像を得ることができる。また、トナーに適度な機械的強度を付与することが可能となり、画像形成装置とのマッチングが良化するばかりか、前述の如きトナーの乾燥処理や球形化処理に対してもトナー劣化の影響を最小限とすることができるので、性能が相乗的に向上する。

【0056】

【化15】

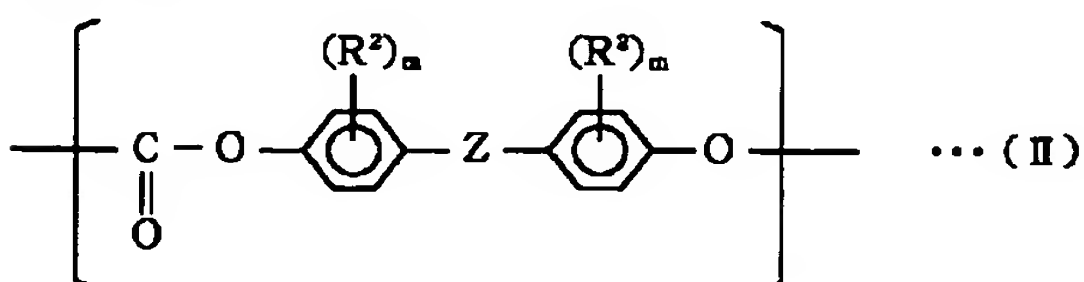


〔式中、Rは有機基を示す。〕

【0057】上記一般式(I)は様々な構造のものがあるが、例えば2価フェノールとカーボネート前駆体とを溶液法又は熔融法で反応せしめて製造されるあらゆる公知のポリカーボネートを使用することができ、一例を挙げれば下記一般式(II)

【0058】

【化16】



〔式中、R²は、水素原子、脂肪族炭化水素基、芳香族

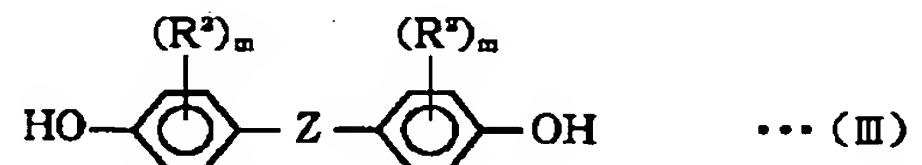
26

置換基であり、このR²が複数の場合、それらは同一であってもよいし、異なってもよく、mは、0～4の数である。Zは、単結合、脂肪族炭化水素基、芳香族置換基、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 結合で表わされる結合などを示す。〕で表わされる構造の繰返し単位を有する重合体などが挙げられる。

【0059】このポリカーボネート樹脂は、様々なものを充当することができるが、通常は一般式(III)～(V)

【0060】

【化17】



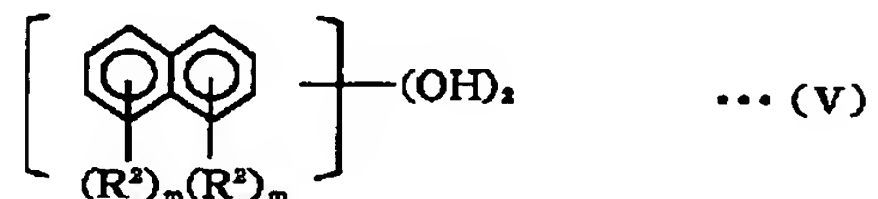
【0061】

【化18】



20 【0062】

【化19】



(式中、R²、m及びZは、前記と同じである。)で表わされる二価フェノールとホスゲンまたは炭酸エステル化合物などのカーボネート前駆体とを反応させることによって容易に製造することができる。すなわち、例えば、塩化メチレンなどの溶媒中において、公知の酸受容体や分子量調節剤の存在下、二価フェノールとホスゲンのようなカーボネート前駆体との反応により、あるいは二価フェノールとジフェニルカーボネートのようなカーボネート前駆体とのエステル交換反応によって製造される。

30

40

50

【0063】上記一般式(III)～(V)で表わされる二価フェノールとしては様々なものがあり、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン〔通称：ビスフェノールA〕をはじめ、例えば、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン；ビス(4-ヒドロキシフェニル)ナフチルメタン；ビス(4-ヒドロキシフェニル)-(4-イソプロピルフェニル)メタン；ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)メタン；1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン；1-ナフチル-1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン；1-フェニル-1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン；1, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン；2-メチル-1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン；2, 2-ビス(3, 5-ジメチル-4-

(15)

27

ヒドロキシフェニル) プロパン; 1-エチル-1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル) プロパン; 2, 2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン; 1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル) ブタン; 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル) ブタン; 1, 4-ビス(4-ヒドロキシフェニル) ブタン; 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル) ペンタン; 4-メチル-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル) ペンタン; 1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン; 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル) ヘキサン; 4, 4-ビス(4-ヒドロキシフェニル) ヘプタン; 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル) ノナン; 1, 10-ビス(4-ヒドロキシフェニル) デカン; 1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル) シクロデカンなどのジヒドロキシアリールアルカン類、ビス(4-ヒドロキシフェニル) スルホン; ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) スルホンなどのジヒドロキシアリールスルホン類、ビス(4-ヒドロキシフェニル) エーテル; ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) エーテルなどのジヒドロキシアリールエーテル類、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン; 3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノンなどのジヒドロキシアリールケトン類、ビス(4-ヒドロキシフェニル) スルフィド; ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) スルフィド; ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) スルフィドなどのジヒドロキシアリールスルフィド類、ビス(4-ヒドロキシフェニル) スルホキシドなどのジヒドロキシアリールスルホキシド類、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルなどのジヒドロキシジフェニル類、ヒドロキノン; ソルシノール; メチルヒドロキノンなどのジヒドロキシベンゼン類、1, 5-ジヒドロキシナフタレン; 2, 6-ジヒドロキシナフタレンなどのジヒドロキシナフタレン類などが挙げられる。これらの二価フェノールは、それぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0064】また、炭酸エステル化合物としては、ジフェニルカーボネート等のジアリールカーボネートやジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等のジアルキルカーボネートが挙げられる。

【0065】そして、本発明で使用されるポリカーボネート系樹脂は、これらの二価フェノールの1種を用いたホモポリマーであってもよく、また2種以上を用いたコポリマーであってもよく、もしくはブレンド物であってもよい。さらに、多官能性芳香族化合物を上記二価フェノール及び/又はカーボネート前駆体と反応させて得られる熱可塑性ランダム分岐ポリカーボネート樹脂であってもよい。

【0066】また、ポリカーボネート系樹脂のガラス転移温度や粘弾性を調節するために、二価フェノールの一

28

部をエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-ビス(ヒドロキシメチル) シクロヘキサン、1, 4-ビス(2-ヒドロキシエチル) ベンゼン、1, 4-シクロヘキサジメタノール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、水素添加ビスフェノールAおよびその誘導体、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の多価アルコール等に置き換えた形の変性ポリカーボネート系樹脂も好適に使用される。この場合、単純に二価フェノール類の一部と置き換えて前記した方法により製造することも可能であるが、他の製造方法の一例として、二価フェノールと脂肪族あるいは芳香族のビスクロロホルメートとをピリジンを触媒としてメチレンクロライド溶媒中で反応させる方法などが例示されるが、もちろんその他の製造方法による合成も可能である。

【0067】さらに、本発明においてはポリカーボネート系樹脂として、上述したポリカーボネートとポリスチレン、スチレン-(メタ) アクリル共重合体、ポリエステル、ポリウレタン、エポキシ樹脂、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリスルホン、ポリシアノアリールエーテル、ポリアリーレンスルフィドなどとのブロック共重合体やアルキル(メタ) アクリレート、(メタ) アクリル酸、マレイン酸、スチレン系モノマー等をグラフトしたグラフト変性共重合体の使用も可能である。

【0068】本発明において用いられるポリカーボネート系樹脂の分子量は特に制限されないが、GPCにおいて測定したメインピーク分子量が1000~50000の範囲にあるものが好ましく、さらに好ましくは2000~100000である。ピーク分子量が1000よりも低いと帯電特性に悪影響がでる場合があり、50000よりも高いと溶解粘度が高くなりすぎ、定着性に問題を生じる場合がある。また、本発明において使用されるポリカーボネート系樹脂を製造するに際し、適当な分子量調節剤、粘弾性改善のための分岐剤、反応を促進するための触媒等必要に応じて使用することができる。

【0069】本発明において、THFを溶媒としたGPC(ジェルパーメイションクロマトグラフィ)によるクロマトグラムの分子量分布は次の条件で測定される。

【0070】すなわち、40℃のヒートチャンバ中でカラムを安定化させ、この温度におけるカラムに、溶媒としてTHF(テトラヒドロフラン)を毎分1mlの流速で流し、THF試料溶液を約100μl注入して測定する。試料の分子量測定にあたっては、試料の有する分子量分布を、数種の単分散ポリスチレン標準試料により作成された検量線の対数値とカウント数との関係から算出した。検量線作成用の標準ポリスチレン試料として

50

(16)

29

は、たとえば、東ソー社製あるいは、昭和電工社製の分子量が $10^2 \sim 10^7$ 程度のものを用い、少なくとも10点程度の標準ポリスチレン試料を用いるのが適当である。また、検出器にはRI（屈折率）検出器を用いる。なおカラムとしては、市販のポリスチレンゲルカラムを複数本組み合わせるのが良く、例えば昭和電工社製のshodex GPC KF-801, 802, 803, 804, 805, 806, 807, 800Pの組み合わせや、東ソー社製のTSK gel G1000H (HXL), G2000H (HXL), G3000H (HXL), G4000H (HXL), G5000H (HXL), G6000H (HXL), G7000H (HXL), TSK guard columnの組み合わせを挙げることができる。

【0071】また試料は以下のようにして作製する。

【0072】試料をTHF中に入れ、数時間放置した後十分に振とうしTHFと良く混ぜ（試料の合一体がなくなるまで）、更に12時間以上静置する。このときTHF中への放置時間が24時間以上となるようにする。その後、サンプル処理フィルタ（ポアサイズ 0.45～0.5 μm 、例えば、マイシヨリディスクH-25-5 東ソー社製、エキクロディスク25CR ゲルマンサイエンスジャパン社製などが利用できる）を通過させたものを、GPCの試料とする。また試料濃度は、樹脂成分が0.5～5 mg/mlとなるように調整する。

【0073】本発明で使用されるポリカーボネート系樹脂の含有量は、全結着樹脂100重量部に対して通常0.1～50重量部、好ましくは0.2～40重量部、さらに好ましくは0.5～30重量部である。0.1重量部未満の場合には、添加効果が発現されず、また、50重量部を超えるとトナーの帯電性や定着性や画像形成装置とのマッチングに問題を生じるようになる。

【0074】本発明に好適なトナー形状としては、トナーの個数基準の粒径頻度分布における円相当個数平均粒子径 $D1$ (μm) が2～10 μm であり、且つ、該トナーの平均円形度が0.920～0.995で、円形度標準偏差が0.040未満であることが好ましい。これらの形状にトナーの粒子形状を精密に制御することにより、現像性と転写性をバランス良く改善することができる。

【0075】トナーの円相当個数平均粒子径 $D1$ (μm) を2～10 μm と小粒径化することにより、画像の輪郭部分、特に文字画像やラインパターンの現像での再現性が良好なものとなる。しかし、一般にトナー粒子を小粒径化すると、必然的に微小粒径のトナーの存在率が高くなるため、トナーを均一に帯電させることが困難となり画像カブリを生じるばかりか、静電潜像担持体表面への付着力が高くなり、結果として転写残トナーの増加を招いていた。

30

【0076】しかし、本発明のトナーは、円形度頻度分布の円形度標準偏差を0.035未満とすることで現像性や転写性の環境変動に対する安定性、更には耐久性が良好なものとなる。その理由として本発明者らは、現像工程においてトナー担持体上にトナーの薄層を形成する際に、トナー層規制部材の規制力を通常よりも強くしても十分なトナーコート量を保つことができるため、トナー担持体に対するダメージを与えることなくトナー担持体上のトナー帯電量を適正なものとするのが可能となるからだと考えている。

【0077】また、円形度頻度分布の平均円形度を、0.970～0.995、好ましくは0.980～0.995とすることにより、従来では困難であった小粒径を呈するトナーの転写性が大幅に改善させると共に低電位潜像に対する現像能力も格段に向上する。特にデジタル方式の微小スポット潜像を現像する場合に有効である。

【0078】平均円形度が0.970未満の場合、転写性が悪化するばかりか、現像性が低下する。また、平均円形度が0.995を超えるとトナー表面の劣化が著しいものとなり耐久性等に問題を生じるようになる。

【0079】特に上の如き傾向は、複数のトナー像を現像／転写せしめるフルカラー複写機を用いた場合に顕在化する。すなわち、フルカラー画像の生成においては、4色のトナー像が均一に転写されにくく、さらに、中間転写体を用いる場合には色ムラやカラーバランスの面で問題が生じ易く、高画質のフルカラー画像を安定して出力することが困難となる。

【0080】本発明におけるトナーの円相当径、円形度及びそれらの頻度分布とは、トナー粒子の形状を定量的に表現する簡便な方法として用いたものであり、本発明ではフロー式粒子像測定装置FPIA-1000型（東亜医用電子社製）を用いて測定を行い、下式を用いて算出した。

【0081】

【数1】

$$\text{円相当径} = (\text{粒子投影面積} / \pi)^{1/2} \times 2$$

$$\text{円形度} = \frac{\text{粒子投影面積と同じ面積の円の周囲長}}{\text{粒子投影像の周囲長}}$$

【0082】ここで、「粒子投影面積」とは二値化されたトナー粒子像の面積であり、「粒子投影像の周囲長」とは該トナー粒子像のエッジ点を結んで得られる輪郭線の長さとして定義する。

【0083】本発明における円形度はトナー粒子の凹凸の度合いを示す指標であり、トナー粒子が完全な球形の場合に1.00を示し、表面形状が複雑になる程、円形度は小さな値となる。

【0084】

(17)

31

本発明において、トナーの個数基準の粒径頻度分布の平均値を意味する円相当個数平均粒子径 $\overline{d_i}$ と粒径標準偏差SDdは、粒度分布の分割点iでの粒径(中心)を d_i 、頻度を f_i とすると次式から算出される。

【0085】

【数2】

$$\text{円相当個数平均粒子径 } \overline{d_i} = \frac{\sum_{i=1}^n (f_i \times d_i)}{\sum_{i=1}^n (f_i)}$$

$$\text{粒径標準偏差 SDd} = \left\{ \frac{\sum_{i=1}^n (\overline{d_i} - d_i)^2}{\sum_{i=1}^n (f_i)} \right\}^{1/2}$$

また、円形度頻度分布の平均値を意味する平均円形度 \overline{c} と円形度標準偏差SDcは、粒度分布の分割点iでの円形度(中心値)を c_i 、頻度を f_{ci} とすると、次式から算出される。

【0087】

【数3】

$$\text{平均円形度 } \overline{c} = \frac{\sum_{i=1}^m (c_i \times f_{ci})}{\sum_{i=1}^m (f_{ci})}$$

$$\text{円形度標準偏差 SDc} = \left\{ \frac{\sum_{i=1}^m (\overline{c} - c_i)^2}{\sum_{i=1}^m (f_{ci})} \right\}^{1/2}$$

【0088】具体的な測定方法としては、容器中に予め不純固形物などを除去したイオン交換水10mlを用意し、その中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を加えた後、更に測定試料を0.02gを加え、均一に分散させる。分散させる手段としては、超音波分散機UH-50型(エスエムテー社製)に振動子として5φのチタン合金チップを装着したものをを用い、5分間分散処理を用い、測定用の分散液とする。その際、該分散液の温度が40℃以上とならない様に適宜冷却する。

【0089】トナー粒子の形状測定には、前記フロー式粒子像測定装置を用い、測定時のトナー粒子濃度が3000~1万個/ μ lとなる様に該分散液濃度を再調整し、トナー粒子を1000個以上計測する。計測後、このデータを用いて、トナーの円相当径や円形度頻度分布等を求める。

【0090】本発明のトナーにおいて使用される結着樹脂は、トナーを製造する際に用いられるものであれば特に限定されるものではない。本発明に使用される結着樹脂の具体例としては、以下の重合性単量体単独の重合体、又は、重合性単量体単独の重合体の混合物、あるいは、2種以上の重合性単量体の共重合生成物が用いられる。更に具体的にはスチレン-アクリル酸系共重合体あるいはスチレン-メタクリル酸系共重合体が好ましい。

【0091】重合性単量体としては、例えばスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-フェニルスチレン、p-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレン、

32

【0086】

p-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレン等のスチレン及びその誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンの如きエチレン不飽和モノオレフィン類；ブタジエンの如き不飽和ポリエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、フッ化ビニルの如きハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニルの如きビニルエステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアシル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルの如き α -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアシル、アクリル酸2-クロロエチル、アクリル酸フェニルの如きアクリル酸エステル類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルの如きビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロペニルケトンの如きビニルケトン類；N-ビニルピロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルピロリドンの如きN-ビニル化合物；ビニルナフタリン類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドの如きアクリル酸もしくはメタクリル酸誘導体；前述の α 、 β -不飽和酸のエステル、二塩基酸のジエステル類が挙げられる。

【0092】本発明のトナー用樹脂に用いられる架橋剤としては、2官能の架橋剤として、ジビニルベンゼン、

(18)

33

ビス(4-アクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン、エチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブチレングリコールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 5-ペンタンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール#200, #400, #600の各ジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ポリエステル型ジアクリレート(MANDA日本化薬)、及び以上のアクリレートをメタクリレートに代えたものが挙げられる。

【0093】多官能の架橋剤としてペンタエリスリトリルトリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、オリゴエステルアクリレート及びそのメタクリレート、2, 2-ビス(4-メタクリロキシ、ポリエトキシフェニル)プロパン、ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルアソシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルトリメリテート、ジアリールクロレンデート等が挙げられる。

【0094】本発明のトナーに使用可能な重合開始剤としては、 t -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、クミンパーバレート、 t -ブチルパーオキシラウレート、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、ジ- t -ブチルパーオキサイド、 t -ブチルクミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、1, 1-ビス(t -ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(t -ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、1, 4-ビス(t -ブチルパーオキシカルボニル)シクロヘキサン、2, 2-ビス(t -ブチルパーオキシ)オクタン、 n -ブチル4, 4-ビス(t -ブチルパーオキシ)バリレート、2, 2-ビス(t -ブチルパーオキシ)ブタン、1, 3-ビス(t -ブチルパーオキシ-イソプロピル)ベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t -ブチルパーオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t -ブチルパーオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、ジ- t -ブチルジパーオキシイソフタレート、2, 2-ビス(4, 4-ジ- t -ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、ジ- t -ブチルパーオキシ α -メチルサクシネート、ジ- t -ブチルパー

34

オキシジメチルグルタレート、ジ- t -ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、ジ- t -ブチルパーオキシアゼラート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t -ブチルパーオキシ)ヘキサン、ジエチレングリコールビス(t -ブチルパーオキシカーボネート)、ジ- t -ブチルパーオキシトリメチルアジペート、トリス(t -ブチルパーオキシ)トリアジン、ビニルトリス(t -ブチルパーオキシ)シラン等が挙げられる。

【0095】これら重合開始剤は、単独で使用しても良く、また併用して使用しても良い。その使用量はモノマー100重量部に対し、0.05~15重量部、より好ましくは0.2~10重量部の濃度で用いられる。

【0096】トナーのガラス転移点 T_g は定着性、保存性の観点から40℃~75℃が好ましく、さらに50℃~70℃がより好ましい。

【0097】本発明に係るトナーのガラス転移点 T_g の測定には例えば、パーキンエルマー社製のDSC-7のような高精度の内熱式入力補償型の示差走査熱量計で測定を行う。測定方法は、ASTM D3418-82に準じて行う。本発明においては、試料を1回昇温させ前履歴をとった後、急冷し、再度温度速度10℃/min、温度0~200℃の範囲で昇温させたときに測定されるDSC曲線を用いる。

【0098】一方、本発明のトナーはトナー中に残存するモノマー量が500ppm以下であり、好ましくは150ppm以下であり、更に好ましくは50ppm以下である。トナー中に残存するモノマー量が500ppmを超えると、トナーの帯電性や耐ブロッキング性に問題を生じる。

【0099】本発明において残存モノマーは、後述する結着樹脂の製造や直接重合法によりトナーを製造する際の未反応モノマーであるが、未反応モノマーから派生する低分子量の副生成物、例えばスチレンの酸化分解から生じるベンズアルデヒドや安息香酸等も含まれる。

【0100】トナー中の残存モノマーを低減する方法としては、公知の方法を適用することが可能で、例えば結着樹脂の製造や直接重合法によりトナーを製造する際に開始剤の添加方法や反応温度をコントロールすることで残存モノマーを抑制したり、重合後に蒸留を行うことで残存モノマーを除去することができる。また、粉砕法によりトナーを製造する場合には、ニーダー等により原材料を加熱混練する際に減圧して除去したり、重合法によりトナーを製造する際にはスプレードライ等の利用により比較的効率良く残存モノマーを除去することができる。特に懸濁重合法によりトナーを製造する場合には、トナー粒子を加熱乾燥する際にも除去することが可能で、円錐型混合機(乾燥機)を用い、加熱減圧下で攪拌しながら処理する。この場合、一般的には、トナー中の水分の乾燥に留まるものの攪拌条件と処理時間を調整することにより、残存モノマーの除去のみならず、トナー

35

粒子の球形化処理を同時に施すことが可能で、トナーの形状を好ましいものとすることができる。

【0101】トナー中の残存モノマー量を500ppm以下として、所望のトナー形状とするためには、13.3kPa(100Torr)以下の減圧下で、35℃以上から結着樹脂成分のガラス転移温度(T_g)以下の温度範囲で4時間以上加熱攪拌処理することで達成される。従来のトナーは、この様な処理条件下では残存モノマーの除去が困難であったり、トナー粒子同士の凝集や合10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81 82 83 84 85 86 87 88 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100 101 102 103 104 105 106 107 108 109 110 111 112 113 114 115 116 117 118 119 120 121 122 123 124 125 126 127 128 129 130 131 132 133 134 135 136 137 138 139 140 141 142 143 144 145 146 147 148 149 150 151 152 153 154 155 156 157 158 159 160 161 162 163 164 165 166 167 168 169 170 171 172 173 174 175 176 177 178 179 180 181 182 183 184 185 186 187 188 189 190 191 192 193 194 195 196 197 198 199 200 201 202 203 204 205 206 207 208 209 210 211 212 213 214 215 216 217 218 219 220 221 222 223 224 225 226 227 228 229 230 231 232 233 234 235 236 237 238 239 240 241 242 243 244 245 246 247 248 249 250 251 252 253 254 255 256 257 258 259 260 261 262 263 264 265 266 267 268 269 270 271 272 273 274 275 276 277 278 279 280 281 282 283 284 285 286 287 288 289 290 291 292 293 294 295 296 297 298 299 300 301 302 303 304 305 306 307 308 309 310 311 312 313 314 315 316 317 318 319 320 321 322 323 324 325 326 327 328 329 330 331 332 333 334 335 336 337 338 339 340 341 342 343 344 345 346 347 348 349 350 351 352 353 354 355 356 357 358 359 360 361 362 363 364 365 366 367 368 369 370 371 372 373 374 375 376 377 378 379 380 381 382 383 384 385 386 387 388 389 390 391 392 393 394 395 396 397 398 399 400 401 402 403 404 405 406 407 408 409 410 411 412 413 414 415 416 417 418 419 420 421 422 423 424 425 426 427 428 429 430 431 432 433 434 435 436 437 438 439 440 441 442 443 444 445 446 447 448 449 450 451 452 453 454 455 456 457 458 459 460 461 462 463 464 465 466 467 468 469 470 471 472 473 474 475 476 477 478 479 480 481 482 483 484 485 486 487 488 489 490 491 492 493 494 495 496 497 498 499 500 501 502 503 504 505 506 507 508 509 510 511 512 513 514 515 516 517 518 519 520 521 522 523 524 525 526 527 528 529 530 531 532 533 534 535 536 537 538 539 540 541 542 543 544 545 546 547 548 549 550 551 552 553 554 555 556 557 558 559 560 561 562 563 564 565 566 567 568 569 570 571 572 573 574 575 576 577 578 579 580 581 582 583 584 585 586 587 588 589 590 591 592 593 594 595 596 597 598 599 600 601 602 603 604 605 606 607 608 609 610 611 612 613 614 615 616 617 618 619 620 621 622 623 624 625 626 627 628 629 630 631 632 633 634 635 636 637 638 639 640 641 642 643 644 645 646 647 648 649 650 651 652 653 654 655 656 657 658 659 660 661 662 663 664 665 666 667 668 669 670 671 672 673 674 675 676 677 678 679 680 681 682 683 684 685 686 687 688 689 690 691 692 693 694 695 696 697 698 699 700 701 702 703 704 705 706 707 708 709 710 711 712 713 714 715 716 717 718 719 720 721 722 723 724 725 726 727 728 729 730 731 732 733 734 735 736 737 738 739 740 741 742 743 744 745 746 747 748 749 750 751 752 753 754 755 756 757 758 759 760 761 762 763 764 765 766 767 768 769 770 771 772 773 774 775 776 777 778 779 780 781 782 783 784 785 786 787 788 789 790 791 792 793 794 795 796 797 798 799 800 801 802 803 804 805 806 807 808 809 810 811 812 813 814 815 816 817 818 819 820 821 822 823 824 825 826 827 828 829 830 831 832 833 834 835 836 837 838 839 840 841 842 843 844 845 846 847 848 849 850 851 852 853 854 855 856 857 858 859 860 861 862 863 864 865 866 867 868 869 870 871 872 873 874 875 876 877 878 879 880 881 882 883 884 885 886 887 888 889 890 891 892 893 894 895 896 897 898 899 900 901 902 903 904 905 906 907 908 909 910 911 912 913 914 915 916 917 918 919 920 921 922 923 924 925 926 927 928 929 930 931 932 933 934 935 936 937 938 939 940 941 942 943 944 945 946 947 948 949 950 951 952 953 954 955 956 957 958 959 960 961 962 963 964 965 966 967 968 969 970 971 972 973 974 975 976 977 978 979 980 981 982 983 984 985 986 987 988 989 990 991 992 993 994 995 996 997 998 999 1000 1001 1002 1003 1004 1005 1006 1007 1008 1009 1010 1011 1012 1013 1014 1015 1016 1017 1018 1019 1020 1021 1022 1023 1024 1025 1026 1027 1028 1029 1030 1031 1032 1033 1034 1035 1036 1037 1038 1039 1040 1041 1042 1043 1044 1045 1046 1047 1048 1049 1050 1051 1052 1053 1054 1055 1056 1057 1058 1059 1060 1061 1062 1063 1064 1065 1066 1067 1068 1069 1070 1071 1072 1073 1074 1075 1076 1077 1078 1079 1080 1081 1082 1083 1084 1085 1086 1087 1088 1089 1090 1091 1092 1093 1094 1095 1096 1097 1098 1099 1100 1101 1102 1103 1104 1105 1106 1107 1108 1109 1110 1111 1112 1113 1114 1115 1116 1117 1118 1119 1120 1121 1122 1123 1124 1125 1126 1127 1128 1129 1130 1131 1132 1133 1134 1135 1136 1137 1138 1139 1140 1141 1142 1143 1144 1145 1146 1147 1148 1149 1150 1151 1152 1153 1154 1155 1156 1157 1158 1159 1160 1161 1162 1163 1164 1165 1166 1167 1168 1169 1170 1171 1172 1173 1174 1175 1176 1177 1178 1179 1180 1181 1182 1183 1184 1185 1186 1187 1188 1189 1190 1191 1192 1193 1194 1195 1196 1197 1198 1199 1200 1201 1202 1203 1204 1205 1206 1207 1208 1209 1210 1211 1212 1213 1214 1215 1216 1217 1218 1219 1220 1221 1222 1223 1224 1225 1226 1227 1228 1229 1230 1231 1232 1233 1234 1235 1236 1237 1238 1239 1240 1241 1242 1243 1244 1245 1246 1247 1248 1249 1250 1251 1252 1253 1254 1255 1256 1257 1258 1259 1260 1261 1262 1263 1264 1265 1266 1267 1268 1269 1270 1271 1272 1273 1274 1275 1276 1277 1278 1279 1280 1281 1282 1283 1284 1285 1286 1287 1288 1289 1290 1291 1292 1293 1294 1295 1296 1297 1298 1299 1300 1301 1302 1303 1304 1305 1306 1307 1308 1309 1310 1311 1312 1313 1314 1315 1316 1317 1318 1319 1320 1321 1322 1323 1324 1325 1326 1327 1328 1329 1330 1331 1332 1333 1334 1335 1336 1337 1338 1339 1340 1341 1342 1343 1344 1345 1346 1347 1348 1349 1350 1351 1352 1353 1354 1355 1356 1357 1358 1359 1360 1361 1362 1363 1364 1365 1366 1367 1368 1369 1370 1371 1372 1373 1374 1375 1376 1377 1378 1379 1380 1381 1382 1383 1384 1385 1386 1387 1388 1389 1390 1391 1392 1393 1394 1395 1396 1397 1398 1399 1400 1401 1402 1403 1404 1405 1406 1407 1408 1409 1410 1411 1412 1413 1414 1415 1416 1417 1418 1419 1420 1421 1422 1423 1424 1425 1426 1427 1428 1429 1430 1431 1432 1433 1434 1435 1436 1437 1438 1439 1440 1441 1442 1443 1444 1445 1446 1447 1448 1449 1450 1451 1452 1453 1454 1455 1456 1457 1458 1459 1460 1461 1462 1463 1464 1465 1466 1467 1468 1469 1470 1471 1472 1473 1474 1475 1476 1477 1478 1479 1480 1481 1482 1483 1484 1485 1486 1487 1488 1489 1490 1491 1492 1493 1494 1495 1496 1497 1498 1499 1500 1501 1502 1503 1504 1505 1506 1507 1508 1509 1510 1511 1512 1513 1514 1515 1516 1517 1518 1519 1520 1521 1522 1523 1524 1525 1526 1527 1528 1529 1530 1531 1532 1533 1534 1535 1536 1537 1538 1539 1540 1541 1542 1543 1544 1545 1546 1547 1548 1549 1550 1551 1552 1553 1554 1555 1556 1557 1558 1559 1560 1561 1562 1563 1564 1565 1566 1567 1568 1569 1570 1571 1572 1573 1574 1575 1576 1577 1578 1579 1580 1581 1582 1583 1584 1585 1586 1587 1588 1589 1590 1591 1592 1593 1594 1595 1596 1597 1598 1599 1600 1601 1602 1603 1604 1605 1606 1607 1608 1609 1610 1611 1612 1613 1614 1615 1616 1617 1618 1619 1620 1621 1622 1623 1624 1625 1626 1627 1628 1629 1630 1631 1632 1633 1634 1635 1636 1637 1638 1639 1640 1641 1642 1643 1644 1645 1646 1647 1648 1649 1650 1651 1652 1653 1654 1655 1656 1657 1658 1659 1660 1661 1662 1663 1664 1665 1666 1667 1668 1669 1670 1671 1672 1673 1674 1675 1676 1677 1678 1679 1680 1681 1682 1683 1684 1685 1686 1687 1688 1689 1690 1691 1692 1693 1694 1695 1696 1697 1698 1699 1700 1701 1702 1703 1704 1705 1706 1707 1708 1709 1710 1711 1712 1713 1714 1715 1716 1717 1718 1719 1720 1721 1722 1723 1724 1725 1726 1727 1728 1729 1730 1731 1732 1733 1734 1735 1736 1737 1738 1739 1740 1741 1742 1743 1744 1745 1746 1747 1748 1749 1750 1751 1752 1753 1754 1755 1756 1757 1758 1759 1760 1761 1762 1763 1764 1765 1766 1767 1768 1769 1770 1771 1772 1773 1774 1775 1776 1777 1778 1779 1780 1781 1782 1783 1784 1785 1786 1787 1788 1789 1790 1791 1792 1793 1794 1795 1796 1797 1798 1799 1800 1801 1802 1803 1804 1805 1806 1807 1808 1809 1810 1811 1812 1813 1814 1815 1816 1817 1818 1819 1820 1821 1822 1823 1824 1825 1826 1827 1828 1829 1830 1831 1832 1833 1834 1835 1836 1837 1838 1839 1840 1841 1842 1843 1844 1845 1846 1847 1848 1849 1850 1851 1852 1853 1854 1855 1856 1857 1858 1859 1860 1861 1862 1863 1864 1865 1866 1867 1868 1869 1870 1871 1872 1873 1874 1875 1876 1877 1878 1879 1880 1881 1882 1883 1884 1885 1886 1887 1888 1889 1890 1891 1892 1893 1894 1895 1896 1897 1898 1899 1900 1901 1902 1903 1904 1905 1906 1907 1908 1909 1910 1911 1912 1913 1914 1915 1916 1917 1918 1919 1920 1921 1922 1923 1924 1925 1926 1927 1928 1929 1930 1931 1932 1933 1934 1935 1936 1937 1938 1939 1940 1941 1942 1943 1944 1945 1946 1947 1948 1949 1950 1951 1952 1953 1954 1955 1956 1957 1958 1959 1960 1961 1962 1963 1964 1965 1966 1967 1968 1969 1970 1971 1972 1973 1974 1975 1976 1977 1978 1979 1980 1981 1982 1983 1984 1985 1986 1987 1988 1989 1990 1991 1992 1993 1994 1995 1996 1997 1998 1999 2000 2001 2002 2003 2004 2005 2006 2007 2008 2009 2010 2011 2012 2013 2014 2015 2016 2017 2018 2019 2020 2021 2022 2023 2024 2025 2026 2027 2028 2029 2030 2031 2032 2033 2034 2035 2036 2037 2038 2039 2040 2041 2042 2043 2044 2045 2046 2047 2048 2049 2050 2051 2052 2053 2054 2055 2056 2057 2058 2059 2060 2061 2062 2063 2064 2065 2066 2067 2068 2069 2070 2071 2072 2073 2074 2075 2076 2077 2078 2079 2080 2081 2082 2083 2084 2085 2086 2087 2088 2089 2090 2091 2092 2093 2094 2095 2096 2097 2098 2099 2100 2101 2102 2103 2104 2105 2106 2107 2108 2109 2110 2111 2112 2113 2114 2115 2116 2117 2118 2119 2120 2121 2122 2123 2124 2125 2126 2127 2128 2129 2130 2131 2132 2133 2134 2135 2136 2137 2138 2139 2140 2141 2142 2143 2144 2145 2146 2147 2148 2149 2150 2151 2152 2153 2154 2155 2156 2157 2158 2159 2160 2161 2162 2163 2164 2165 2166 2167 2168 2169 2170 2171 2172 2173 2174 2175 2176 2177 2178 2179 2180 2181 2182 2183 2184 2185 2186 2187 2188 2189 2190 2191 2192 2193 2194 2195 2196 2197 2198 2199 2200 2201 2202 2203 2204 2205 2206 2207 2208 2209 2210 2211 2212 2213 2214 2215 2216 2217 2218 2219 2220 2221 2222 2223 2224 2225 2226 2227 2228 2229 2230 2231 2232 2233 2234 2235 2236 2237 2238 2239 2240 2241 2242 2243 2244 2245 2246 2247 2248 2249 2250 2251 2252 2253 2254 2255 2256 2257 2258 2259 2260 2261 2262 2263 2264 2265 2266 2267 2268 2269 2270 2271 2272 2273 2274 2275 2276 2277 2278 2279 2280 2281 2282 2283 2284 2285 2286 2287 2288 2289 2290 2291 2292 2293 2294 2295 2296 2297 2298 2299 2300 2301 2302 2303 2304 2305 2306 2307 2308 2309 2310 2311 2312 2313 2314 2315 2316 2317 2318 2319 2320 2321 2322 2323 2324 2325 2326 2327 2328 2329 2330 2331 2332 2333 2334 2335 2336 2337 2338 2339 2340 2341 2342 2343 2344 2345 2346 2347 2348 2349 2350 2351 2352 2353 2354 2355 2356 2357 2358 2359 2360 2361 2362 2363 2364 2365 2366 2367 2368 2369 2370 2371 2372 2373 2374 2375 2376 2377 2378 2379 2380 2381 2382 2383 2384 2385 2386 2387 2388 2389 2390 2391 2392 2393 2394 2395 2396 2397 2398 2399 2400 2401 2402 2403 2404 2405 2406 2407 2408 2409 2410 2411 2412 2413 2414 2415 2416 2417 2418 2419 2420 2421 2422 2423 2424 2425 2426 2427 2428 2429 2430 2431 2432 2433 2434 2435 2436 2437 2438 2439 2440 2441 2442 2443 2444 2445 2446 2447 2448 2449 2450 2451 2452 2453 2454 2455 2456 2457 2458 2459 2460 2461 2462 2463 2464 2465 2466 2467 2468 2469 2470 2471 2472 2473 2474 2475 2476 2477 2478 2479 2480 2481 2482 2483 2484 2485 2486 2487 2488 2489 2490 2491 2492 2493 2494 2495 2496 2497 2498 2499 2500 2501 2502 2503 2504 2505 2506 2507 2508 2509 2510 2511 2512 2513 2514 2515 2516 2517 2518 2519 2520 2521 2522 2523 2524 2525 2526 2527 2528 2529 2530 2531 2532 2533 2534 2535 2536 2537 2538 2539 2540 2541 2542 2543 2544 2545 2546 2547 2548 2549 2550 2551 2552 2553 2554 2555 2556 2557 2558 2559 2560 2561 2562 2563 2564 2565 2566 2567 2568 2569 2570 2571 2572 2573 2574 2575 2576 2577 2578 2579 2580 2581 2582 2583 2584 2585 2586 2587 2588 2589 2590 2591 2592 2593 2594 2595 2596 2597 2598 2599 2600 2601 2602 2603 2604 2605 2606 2607 2608 2609 2610 2611 2612 2613 2614 2615 2616 2617 2618 2619 2620 2621 2622 2623 2624 2625 2626 2627 2628 2629 2630 2631 2632 2633 2634 2635 2636 2637

ナー粒子を十分分散させた後、温度40℃の雰囲気中で2日間硬化させ得られた硬化物を四三酸化テニウム、必要により四三酸化オスミウムを併用し染色を施した後、ダイヤモンド歯を備えたマイクロトームを用い薄片状のサンプルを切り出し透過電子顕微鏡(TEM)を用いトナーの断面形態を観察する。本発明においては、用いる低軟化点物質と外殻を構成する樹脂との若干の結晶化度の違いを利用して材料間のコントラストを付けるため四三酸化テニウム染色法を用いることが好ましい。後記の実施例で得られたトナー粒子は、低軟化点物質が外殻樹脂で内包化されていることが観測された。

【0116】本発明に係るワックス成分は、示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時に50～100℃の領域に最大吸熱ピークを示し、該最大吸熱ピークを含む吸熱ピークの始点のオンセット温度が40℃以上であることが好ましく、特に該最大吸熱ピークのピーク温度と該オンセット温度の温度差が7～50℃の範囲であることが好ましい。

【0117】昇温時のDSC曲線において、上記温度領域で溶解するワックス成分を用いることにより、他の添加剤の分散性を良好なものとすることができると共に、ワックス成分自身を前述の如き分散状態に容易にコントロールすることができる。

【0118】これによりトナーの良好な定着性はもとより、該ワックス成分による離型効果が効果的に発現され、十分な定着領域が確保されると共に、従来から知られるワックス成分による現像性、耐ブロッキング性や画像形成装置への悪影響が排除されるのでこれらの特性が格段に向上する。特に粒子形状が球形化するに従い、トナーの比表面積は減少していくので、ワックス成分の分散状態をコントロールすることは、非常に効果的なものとなる。

【0119】本発明においてDSC測定では、ワックスの熱のやり取りを測定し、その挙動を観測するので、測定原理から、高精度の内熱式入力補償型の示差走査熱量計で測定することが好ましい。例えば、パーキンエルマー社製のDSC-7が利用できる。

【0120】測定方法は、「ASTMD3418-82」に準じて行う。本発明に用いられるDSC曲線は、ワックス成分のみを測定する場合、1回昇温-降温させ前履歴を取った後、温度速度10℃/minで昇温させた時に測定されるDSC曲線を用いる。また、トナー中に含まれる状態で測定される場合には、前履歴を取らず、そのまま測定されるDSC曲線を用いる。

【0121】本発明のトナーに好適な着色剤としては、カーボンブラック、グラファイト、チタンホワイトやその他あらゆる顔料及び／又は染料を用いることができる。例えば本発明のトナーを磁性カラートナーとして使用する場合には、染料としてC. I. ダイレクトレッド1、C. I. ダイレクトレッド4、C. I. アシッドレ

ッド1、C. I. ベーシックレッド1、C. I. モーダントレッド30、C. I. ダイレクトブルー1、C. I. ダイレクトブルー2、C. I. アシッドブルー9、C. I. アシッドブルー15、C. I. ベーシックブルー3、C. I. ベーシックブルー5、C. I. モーダントブルー7、C. I. ダイレクトグリーン6、C. I. ベーシックグリーン4、C. I. ベーシックグリーン6等がある。顔料としては、黄鉛、カドミウムイエロー、ミネラルファストイエロー、ネーブルイエロー、ナフトールイエローS、ハンザイエローG、パーマネントイエローNCG、タートラジンレーキ、赤口黄鉛、モリブデンオレンジ、パーマネントオレンジGTR、ピラゾロンオレンジ、ベンジジンオレンジG、カドミウムレッド、パーマネントレッド4R、ウオッチングレッドカルシウム塩、エオシンレーキ、ブリリアントカーミン3B、マンガ紫、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、紺青、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、フタロシアニンブルー、ファーストスカイブルー、インダンスレンブルーBC、クロムグリーン、酸化クロム、ピグメントグリーンB、マラカイトグリーンレーキ、ファイナルイエローグリーンG等がある。

【0122】また、本発明のトナーを二成分フルカラー用トナーとして使用する場合には、次の様なものが挙げられる。マゼンタ用着色顔料としては、C. I. ピグメントレッド1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 21, 22, 23, 30, 31, 32, 37, 38, 39, 40, 41, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 57, 58, 60, 63, 64, 68, 81, 83, 87, 88, 89, 90, 112, 114, 122, 123, 163, 202, 206, 207, 209、C. I. ピグメントバイオレット19、C. I. バットレッド1, 2, 10, 13, 15, 23, 29, 35等が挙げられる。

【0123】かかる顔料を単独で使用しても構わないが、染料と顔料と併用してその鮮明度を向上させた方がフルカラー画像の画質の点からより好ましい。かかるマゼンタ用染料としては、C. I. ソルベントレッド1, 3, 8, 23, 24, 25, 27, 30, 49, 81, 82, 83, 84, 100, 109, 121、C. I. ディスパースレッド9、C. I. ソルベントバイオレット8, 13, 14, 21, 27、C. I. ディスパースバイオレット1等の油溶染料、C. I. ベーシックレッド1, 2, 9, 12, 13, 14, 15, 17, 18, 22, 23, 24, 27, 29, 32, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40、C. I. ベーシックバイオレット1, 3, 7, 10, 14, 15, 21, 25, 26, 27, 28等の塩基性染料が挙げられる。

【0124】その他の着色顔料として、シアン用着色顔

(21)

39

料としては、C. I. ピグメントブルー2, 3, 15, 16, 17, C. I. バットブルー6, C. I. アシッドブルー45又は銅フタロシアニン顔料等である。

【0125】イエロー用着色顔料としては、C. I. ピグメントイエロー1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 23, 65, 73, 83, C. I. バットイエロー1, 3, 20等が挙げられる。

【0126】これらは通常、結着樹脂100重量部に対して、0.1～60重量部、好ましくは0.5～20重量部使用される。

【0127】本発明に係るトナーを作製するには、公知の方法が用いられるが、例えば、ジルコニウム錯体あるいはジルコニウム塩と、結着樹脂、ワックス、着色剤としての顔料・染料又は磁性体、その他の添加剤等をヘンシェルミキサー、ボールミル等の混合器により十分混合してから加熱ロール、ニーダー、エクストルーダーの如き熱混練機を用いて熔融混練して樹脂類をお互いに相溶せしめた中に金属化合物、顔料、染料、磁性体を分散又は溶解せしめ、冷却固化後、粉碎、分級を行なって本発明に係る現像剤を得ることができる。分級工程においては生産効率上、多分割分級機を用いることが好ましい。

【0128】また、ジルコニウム錯体あるいはジルコニウム塩と、重合性単量体、架橋剤、重合開始剤、ワックス、着色剤としての顔料・染料又は磁性体、その他の添加剤等を混合分散し、界面活性剤等の存在下、水系中で懸濁重合することにより重合性着色樹脂粒子を合成し、固液分離、乾燥の後分級を行なって本発明に係る現像剤を得ることができる。

【0129】本発明のトナーにおいては、帯電安定性、現像性、流動性、耐久性向上のため、シリカ微粉末をトナー粒子に外添することが好ましい。本発明に好適に用いられるシリカ微粉末は、BET法で測定した窒素吸着による比表面積が $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以上（特に $30\sim400\text{ m}^2/\text{g}$ ）の範囲内のものである。使用量としては、トナー粒子100重量部に対してシリカ微粉末0.01～8重量部、好ましくは0.1～5重量部使用するのが良い。

【0130】該シリカ微粉末は、必要に応じ、疎水化及び帯電性コントロールの目的で、シリコンワニス、各種変性シリコンワニス、シリコンオイル、各種変性シリコンオイル、シランカップリング剤、官能基を有するシランカップリング剤、その他の有機ケイ素化合物の如き処理剤で処理することが好ましい。これらの処理剤は混合して使用しても良い。

【0131】トナーの現像性及び耐久性を向上させるために次の無機粉体を添加することも好ましい。マグネシウム、亜鉛、アルミニウム、セリウム、コバルト、鉄、ジルコニウム、クロム、マンガン、ストロンチウム、錫、アンチモンの如き金属の酸化物；チタン酸カルシウ

40

ム、チタン酸マグネシウム、チタン酸ストロンチウムの如き複合金属酸化物；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸アルミニウムの如き金属塩；カオリンの如き粘土鉱物；アパタイトの如きリン酸化合物；炭化ケイ素、窒化ケイ素の如きケイ素化合物；カーボンブラックやグラファイトの如き炭素粉末が挙げられる。中でも、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化コバルト、二酸化マンガ、チタン酸ストロンチウム、チタン酸マグネシウムの微粉体が好ましい。

【0132】更に次のような滑剤粉末をトナーに添加しても良い。テフロン、ポリフッ化ビニリデンの如きフッ素樹脂；フッ化カーボンの如きフッ素化合物；ステアリン酸亜鉛の如き脂肪酸金属塩；脂肪酸、脂肪酸エステルの如き脂肪酸誘導体；硫化モリブデンが挙げられる。

【0133】本発明のトナーは、キャリアと併用して二成分現像剤として用いることができる。二成分現像方法に用いる場合のキャリアとしては、従来知られているものが使用可能である。具体的には、表面酸化または未酸化の鉄、ニッケル、コバルト、マンガン、クロム、希土類の如き金属及びそれらの合金または酸化物で形成される平均粒径 $20\sim300\text{ }\mu\text{m}$ の粒子がキャリア粒子として使用される。

【0134】キャリア粒子の表面は、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂、ポリエステル樹脂の如き物質を付着または被覆されているものが好ましい。

【0135】本発明のトナーは、磁性材料をトナー粒子中に含有させ磁性トナーとしても使用しうる。この場合、磁性材料は着色剤の役割をかねることもできる。磁性トナーに使用される磁性材料としては、マグネタイト、ヘマタイト、フェライトの如き酸化鉄；鉄、コバルト、ニッケルのような金属或いはこれらの金属とアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、スズ、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウムのような金属との合金及びその混合物が挙げられる。これらは適宜疎水化処理等の表面処理を施しても良い。

【0136】これらの磁性材料は平均粒子径が $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.1\sim0.5\text{ }\mu\text{m}$ 程度のものが好ましい。トナー中に含有させる量としては結着樹脂100重量部に対し $20\sim200$ 重量部、特に好ましくは結着樹脂100重量部に対し $40\sim150$ 重量部が良い。

【0137】

【実施例】以下、本発明を製造例及び実施例により具体的に説明するが、これは本発明をなんら限定するものではない。尚、以下の配合における部数は全て重量部である。

【0138】製造例(1)

高速攪拌装置TK-ホモミキサーを備えた2リットル用

(22)

41

四つ口フラスコ中に、 Na_3PO_4 水溶液を添加し回転数を9000rpmに調整し、63℃に加熱せしめた。ここに CaCl_2 水溶液を徐々に添加し、微小な難水溶性 *

・スチレン単量体	75部
・エチルヘキシルアクリレート単量体	25部
・ジビニルベンゼン単量体	0.3部
・1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン ポリカーボネート(メインピーク分子量10000)	8部
・シアン着色剤(C. I. ピグメントブルー15)	6部
・酸化ポリエチレン樹脂(分子量3200, 酸価8mg KOH/g)	5部
・化合物(15)	2部

上記材料をボールミルを用い3時間分散させた後、ボールミルより内容物を単離した。この内容物121.3部に対して、離型剤(エステルワックス)10部と、重合開始剤である2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)10部を添加した重合性単量体組成物を、前記水系分散媒体中に投入し回転数9000rpmを維持しつつ造粒した。その後、パドル攪拌翼で攪拌しつつ65℃で3時間反応させた後、80℃で10時間重合させ重合を終了した。反応終了後、懸濁液を冷却し、塩酸を加えて難水溶性分散剤を溶解し、濾過、水洗、乾燥して、青色粒子(1)を得た。

【0140】この青色粒子(1)の円相当個数平均粒子径D1は6.0μm、平均円形度は0.992、円形度標準偏差は0.029、円形度0.950未満のトナー粒子は10個数%であった。また、ガスクロマトグラフィにより求めたこれらトナー中の揮発量の分析を行ったところ、44ppmであった。

【0141】また、着色粒子(1)のTEMによる断面観察を行ったところ、トナーの樹脂中に相分離構造が見られ、ワックス成分がトナー粒子中に球状に分散していた。

【0142】更に、着色粒子(1)のDSC分析を行ったところ、オンセット温度が45℃、最大吸熱ピークが65℃の熱特性を有していた。

【0143】上記着色粒子(1)100部に対して、流動向上剤としてヘキサメチルジシラザンで処理した疎水性シリカ微粉体(BET: 270m²/g)1.5部をヘンシェルミキサーで乾式混合して、本発明のシアントナー(1)とした。

【0144】さらに該シアントナー(1)7部と樹脂コート磁性フェライトキャリア(平均粒子径: 45μm)93部とを混合して、磁気ブラシ用二成分系青色現像剤(1)を調製した。

【0145】製造例(2)~(9)

製造例(1)における処方、表1に示す部分のみ変更する他は、製造例(1)同様の方法で、着色粒子(2)~(9)、トナー(2)~(9)、及び二成分系現像剤(2)~(9)を調製した。なお、各処方におけるジル

42

* 分散剤を含む水系分散媒体を調製した。

【0139】一方、

コニウム錯体及びジルコニウム錯塩の量、着色剤の量は製造例(1)に準ずる。

【0146】比較製造例(1)

製造例(1)において、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンポリカーボネートをp-ターシャリーブチルフェノールと1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンが炭酸を介してエステル結合した化合物を15部にした他は製造例(1)と同様にして、比較用着色粒子(1)、比較用シアントナー(1)および比較用現像剤(1)を調製した。この比較用青色粒子(1)の円相当個数平均粒子径D1は6.0μm、平均円形度は0.975、円形度標準偏差は0.037、円形度0.950未満のトナー粒子は12個数%であった。また、ガスクロマトグラフィにより求めたこれらトナー中の揮発量の分析を行ったところ、300ppmであった。

【0147】これら得られた粒子の円相当個数平均粒子径D1(μm)、平均円形度、円形度標準偏差について表1にまとめる。また、ガスクロマトグラフィにより求めたこれらのトナー中の揮発量の分析結果についても合わせて表1にまとめる。なお、表中のポリカーボネートの記号は以下に示したポリカーボネートである。

【0148】(1): 1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンポリカーボネート(メインピーク分子量10000)

(2): 1-フェニル-1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタンポリカーボネート(メインピーク分子量4500)

(3): 2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパンポリカーボネート(メインピーク分子量4000)

(4): p-ターシャリーブチルフェノールと1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンが炭酸を介してエステル結合した化合物(メインピーク分子量600)

【0149】

【表1】

(23)

トナー処方				円相当径-円形度スキュータグラム				揮発分	トナー粒子の断面観察
Zr錯体およびZr錯塩	ポリカーボネート	ポリカーボネートの分子量	着色剤	円相当径平均径D1	平均円形度	円形度標準偏差	0.950未満		
製造例(1)	(1)	10000	CLビグメントブルー15	6.0 μm	0.992	0.029	10個数%	44ppm	球状
製造例(2)	(2)	4500	カーボンブラック(BET比表面積80m ² /g)	5.9 μm	0.890	0.025	10個数%	89ppm	球状
製造例(3)	(2)	4500	CLビグメントレッド37	5.9 μm	0.995	0.022	10個数%	40ppm	球状
製造例(4)	(1)	10000	CLビグメントイエロー9	6.0 μm	0.990	0.028	12個数%	45ppm	球状
製造例(5)	(2)	4500	CLビグメントレッド37	5.0 μm	0.987	0.030	10個数%	39ppm	球状
製造例(6)	(2)	4500	CLビグメントブルー17	5.5 μm	0.990	0.022	10個数%	39ppm	球状
製造例(7)	(1)	10000	CLビグメントブルー17	5.5 μm	0.975	0.025	8個数%	45ppm	球状
製造例(8)	(3)	4000	CLビグメントレッド10	5.8 μm	0.975	0.027	8個数%	60ppm	紡錘型の島状
製造例(7)	(3)	4000	CLビグメントレッド10	6.9 μm	0.980	0.025	8個数%	55ppm	紡錘型の島状
比較製造例(1)	(4)	600	CLビグメントブルー15	6.0 μm	0.975	0.037	12個数%	300ppm	紡錘型の島状

【0150】

製造例(10)

- ・スチレン・2-エチルヘキシルアクリレート共重合樹脂 100部
(ガラス転移温度65℃)
- ・C. I. ビグメントレッド112 5部
- ・ポリカーボネート(1) 10部
- ・酸化ポリエチレン樹脂(分子量1800, 酸価15mg KOH/g) 5部
- ・化合物(15) 2.5部

を混合し、二軸エクストルuderで熔融混練した。この混練物を冷却後、ハンマーミルで粗粉碎し、ジェットミルで微粉碎した。更に、熱風中に噴霧し、加熱処理することにより球形化した後に分級し、マゼンタ粒子(10)を得た。このマゼンタ粒子(10)の円相当個数平均粒子径D1は6.0 μm、平均円形度は0.950、円形度標準偏差は0.036、円形度0.950未満のトナー粒子は14個数%であった。また、ガスクロマト

グラフィにより求めたこれらトナー中の揮発量の分析を行ったところ、30ppmであった。

【0151】このマゼンタ粒子(10)100部に対して、流動向上剤としてヘキサメチルジシラザンで処理した疎水性シリカ微粉体(BET:300m²/g)1.5部をヘンシェルミキサーで乾式混合して、マゼンタトナー(10)を得た。

【0152】さらに該マゼンタトナー(10)7部と樹

(24)

45

脂コート磁性フェライトキャリア（平均粒子径：45 μ m）93部とを混合して、磁気ブラシ用二成分系マゼンタ現像剤（10）を調製した。

【0153】製造例（11）～（13）

製造例（10）における処方を、表2に示す部分のみ変更する他は、製造例（10）同様の方法で、トナー（11）～（13）、及び二成分系現像剤（11）～（13）を調製した。これら得られた粒子の円相当個数平均粒子径D1（ μ m）、平均円形度、円形度標準偏差について表2にまとめる。また、ガスクロマトグラフィにより求めたこれらトナー中の揮発量の分析結果についても合わせて表2にまとめる。

【0154】比較製造例（2）

製造例（10）において、熱風中に噴霧し、加熱処理する工程を省略した他は製造例（10）と同様にして、比較用着色粒子（2）、比較用マゼンタトナー（2）および比較用現像剤（2）を調製した。この比較用青色粒子（2）の円相当個数平均粒子径D1は6.0 μ m、平均円形度は0.915、円形度標準偏差は0.036、円形度0.950未満のトナー粒子は14個数%であった。また、ガスクロマトグラフィにより求めたこれらトナー中の揮発量の分析を行ったところ、31 ppmであった。

46

【0155】また、このマゼンタ粒子（10）のTEMによる断面観察を行ったところ、トナーの樹脂中に相分離構造が見られ、ワックス成分がトナー粒子中に紡鐘型の島状に分散していた。

【0156】さらに、このマゼンタ粒子（10）のDSC分析を行ったところ、オンセット温度が45℃、最大吸熱ピークが63℃の熱特性を有していた。

【0157】比較製造例（3）～（5）

製造例（10）における処方を、表2に示す部分を変更し、且つ粉碎条件を適宜コントロールする他は、製造例（10）同様の方法で、比較着色粒子（3）～（5）、トナー（3）～（5）、及び比較用二成分系現像剤（3）～（5）を調製した。なお、各処方におけるジルコニウム錯体及びジルコニウム錯塩の量、着色剤の量は製造例（10）に準ずる。

【0158】実施例（10）～（13）、比較製造例（2）～（5）で得られた粒子の円相当個数平均粒子径D1（ μ m）、平均円形度、円形度標準偏差について表2にまとめる。また、ガスクロマトグラフィにより求めたこれらトナー中の揮発量の分析結果についても合わせて表2にまとめる。

【0159】

【表2】

		トナー処方				円相当径 - 円形度スキュータグラム				短径分	トナー粒子の断面観察
		Zr 結晶 および Zr 結晶	ポリ カーボ ネート	ポリカーボ ネートの 分子量	着色剤	円相当径 平均径 D1	平均 円形度	円形度 標準偏差	0.850 未満		
製造例 (10)	着色粒子 (10)	(15)	(1)	10000	CLピグメントレッド112	8.0 μm	0.985	0.028	10 個数%	30ppm	紡織型の 島状
製造例 (11)	着色粒子 (11)	(15)	(1)	10000	CLピグメントブルー10	5.9 μm	0.980	0.030	13 個数%	30ppm	紡織型の 島状
製造例 (12)	着色粒子 (12)	(15)	(3)	4000	カーボンブラック (BET 比表面積 80m ² /g)	5.9 μm	0.985	0.032	10 個数%	35ppm	紡織型の 島状
製造例 (13)	着色粒子 (13)	(15)	(2)	4500	CLピグメントイエロー2	6.0 μm	0.970	0.030	12 個数%	28ppm	紡織型の 島状
比較 製造例 (2)	比較着色粒 子 (2)	(15)	(1)	10000	CLピグメントレッド112	6.0 μm	0.915	0.036	14 個数%	50ppm	微分散
比較 製造例 (3)	比較着色粒 子 (3)	(15)	(4)	600	CLピグメントブルー10	5.3 μm	0.910	0.045	20 個数%	350ppm	微分散
比較 製造例 (4)	比較着色粒 子 (4)	(15)	(9)	4000	カーボンブラック (BET 比表面積 80m ² /g)	1.9 μm	0.915	0.038	25 個数%	61ppm	微分散
比較 製造例 (5)	比較着色粒 子 (5)	(15)	(4)	600	CLピグメントイエロー2	12.0 μm	0.918	0.050	30 個数%	340ppm	微分散

【0160】実施例1～13及び比較例1～2
本実施例に用いた画像形成装置について以下に説明する。

【0161】図1は電子写真プロセスを利用したカラー画像形成装置（複写機あるいはレーザービームプリンター）である。

【0162】1は第1の画像担持体としてのドラム状の電子写真感光体（以下感光ドラムと記す）であり、矢印の方向に所定の周速度（プロセススピード）で回転駆動される。

【0163】感光ドラム1は回転過程で、一次帯電器2により所定の極性・電位に一樣に帯電処理され、次いで不図示の像露光手段3による露光3を受ける。このようにして目的のカラー画像の第1の色成分像（例えばイエロー色成分像）に対応した静電潜像が形成される。

【0164】次いで、その静電潜像が第1の現像器（イ

エロー色現像器41）により第1色であるイエロー成分像に現像される。この時第2～第4の現像器、即ちマゼンタ現像器42、シアン色現像器43、およびブラック色現像器44は作動しておらず、感光ドラム1には作用していないので、上記第1色のイエロー成分画像は上記第2～第4の現像器による影響を受けない。

【0165】中間転写ベルト40は、矢印の方向に感光ドラム1と同じ周速度で回転駆動される。

【0166】感光ドラム1上に形成された上記第1色のイエロー成分像が、感光ドラム1と中間転写ベルト40とのニップ部を通過する過程で、一次転写ローラ62を介してバイアス電源49から中間転写ベルト40に印加される一次転写バイアスによって形成される電界により、中間転写ベルト40の外周面に順次転写（一次転写）されていく。

【0167】中間転写ベルト40に対応する第1色のイ

(26)

49

エロートナー画像の転写を終えた感光ドラム1の表面は、第1のクリーニング装置53により清掃される。

【0168】以下、同様に第2色のマゼンタトナー画像、第3色のシアントナー画像、第4色のブラックトナー画像が順次中間転写ベルト40上に重ね合わせて転写され、目的のカラー画像に対応した合成カラートナー画像が形成される。

【0169】63は二次転写ローラで、二次転写対向ローラ64に対応し平行に軸受させて中間転写ベルト40の下面部に離間可能な状態に配設してある。

【0170】トナー画像を感光ドラム1から中間転写ベルト40へ転写するための一次転写バイアスは、トナーとは逆極性でバイアス電源49から印加される。その印加電圧は例えば+100V～+2kVの範囲である。

【0171】感光ドラム1から中間転写ベルト40への第1～第3色のトナー画像の一次転写工程において、二次転写ローラ63及び転写残トナー帯電部材52は中間転写ベルト40から離間することも可能である。

【0172】中間転写ベルト40上に転写されたフルカラー画像は、二次転写ローラ63が中間転写ベルト40に当接され、給紙ローラ51から中間転写ベルト40と二次転写ローラ63との当接部分に所定のタイミングで第2の画像担持体である転写材Pが給送され、二次転写バイアスがバイアス電源48から二次転写ローラ63に印加されることにより転写材Pに二次転写される。トナ

50

一画像が転写された転写材Pは、定着器55へ導入され加熱定着される。

【0173】転写材Pへの画像転写終了後、中間転写ベルト40には転写残トナー帯電部材52が当接され、感光ドラム1とは逆極性のバイアスを印加することにより、転写材Pに転写されずに中間転写ベルト40上に残留しているトナー（転写残トナー）に感光ドラム1と逆極性の電荷が付与される。

10 【0174】前記転写残トナーは、感光ドラム1との当接部およびその近傍において感光ドラム1に静電的に転写されることにより、中間転写ベルト40がクリーニングされる。

【0175】温度25℃、相対湿度55%環境下、および温度32℃、相対湿度75%環境下、4枚（A4縦サイズ）／分のプリントアウト速度で、現像剤を現像器に逐次補給しながら単色での間欠モード（すなわち、一枚印字する度に5秒停止し、トナーの劣化を促進させるモード）で現像剤（1）～（13）及び比較製造例（1）～（2）についてプリントアウト試験を行い、得られたプリントアウト画像を後述の項目について評価した。

20 【0176】以上の評価結果を表3にまとめる。また、画像形成装置とのマッチングについて表4にまとめる。

【0177】

【表3】

(27)

51

52

プリントアウト画像評価

		25℃, 相対湿度55%			32℃, 相対湿度75%		
		現像特性			現像特性		
		画像濃度	画像ムラ	画像がけ	画像濃度	画像ムラ	画像がけ
実施例1	現像剤 (1)	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例2	現像剤 (2)	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例3	現像剤 (3)	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例4	現像剤 (4)	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例5	現像剤 (5)	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例6	現像剤 (6)	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例7	現像剤 (7)	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例8	現像剤 (8)	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例9	現像剤 (9)	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例10	現像剤 (10)	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例11	現像剤 (11)	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例12	現像剤 (12)	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例13	現像剤 (13)	◎	◎	◎	◎	◎	◎
比較例1	比較現像剤 (1)	△	△	△	△	×	△
比較例2	比較現像剤 (2)	△	△	×	×	×	×

【0178】

【表4】

画像形成装置とのマッチング評価

		プロセスとのマッチング			
		中間転写体	一次帯電器 汚染	ドラム融着	トナー飛散
実施例1	現像剤 (1)	◎	◎	◎	◎
実施例2	現像剤 (2)	◎	◎	◎	◎
実施例3	現像剤 (3)	◎	◎	◎	◎
実施例4	現像剤 (4)	◎	◎	◎	◎
実施例5	現像剤 (5)	◎	◎	◎	◎
実施例6	現像剤 (6)	◎	◎	◎	◎
実施例7	現像剤 (7)	◎	◎	◎	◎
実施例8	現像剤 (8)	◎	◎	◎	◎
実施例9	現像剤 (9)	◎	◎	◎	◎
実施例10	現像剤 (10)	◎	◎	◎	◎
実施例11	現像剤 (11)	◎	◎	◎	◎
実施例12	現像剤 (12)	◎	◎	◎	◎
実施例13	現像剤 (13)	◎	◎	◎	◎
比較例1	比較現像剤 (1)	△	×	×	△
比較例2	比較現像剤 (2)	△	×	×	△

【0179】実施例1～13において、画像形成装置とのマッチングが良好であったが、これは、トナー形状が球形で摩擦により帯電付与されやすいものであること、及び有機ジルコニウム化合物とポリカーボネートを含有する現像剤が画像形成装置を汚染しないことによるものであるとの二点が相乗的に作用した結果であると考えられる。また、これら実施例トナーは、常温常湿および高温高湿環境下において良好な画像特性を示したが、これは、有機ジルコニウム化合物とポリカーボネートの組み合わせによるものと考えられる。

【0180】実施例14

本実施例では市販のレーザービームプリンターLBPEX（キヤノン社製）にリユース機構を取り付け改造し、再設定して用いた。即ち、図2において、感光体ドラム70上の未転写トナーを該感光体ドラムに当接しているクリーナー71の弾性ブレード72によりかき落とした後、クリーナーローラーによってクリーナー内部へ送り、更にクリーナースクリュー73を経て、搬送スクリューを設けた供給用パイプ74によってホッパー75を介して現像器76に戻し、再度、回収トナーを利用するシステムを取り付け、一次帯電ローラー77としてナイロン樹脂で被覆された導電性カーボンを分散したゴムローラー（直径12mm、当接圧50g/cm）を使用し、静電潜像担持体にレーザー露光（600dpi）に

より暗部電位 $V_D = -700V$ 、明部電位 $V_L = -200V$ を形成した。トナー担持体として表面にカーボンブラックを分散した樹脂をコートした表面粗度 R_a が1.1を呈する現像スリーブ78を感光ドラム面の移動速度に対して1.1倍となる様に設定し、次いで、感光体ドラムと該現像スリーブとの間隙（S-D間）を $270\mu m$ とし、トナー規制部材としてウレタンゴム製ブレードを当接させて用いた。また、加熱定着装置の設定温度は $150^\circ C$ とした。

【0181】以上の設定条件で、常温常湿（ $25^\circ C$ 、60%RH）環境下、12枚（A4縦サイズ）/分のプリントアウト速度で、トナー（1）を逐次補給しながら間歇モード（すなわち、100枚プリントアウトする毎に30分間現像器を休止させ、再起動時の予備動作でトナーの劣化を促進させるモード）で5000枚プリントアウトを行い、得られたプリントアウト画像について評価したところ、画像濃度が良好で且つ安定し、画像カブリがほとんどない、良好な画像出力結果が得られた。また、画像形成装置と上記トナーとのマッチングにおいても良好であった。

【0182】実施例15及び16

図1に示す画像形成装置の現像装置を図3に示すものに交換し、常温常湿（ $25^\circ C$ 、60%RH）環境下、トナー担持体面の移動速度が静電潜像担持体面の移動速度に

(29)

55

対し、3.0倍となるように設定し、トナー(1)又は(2)を逐次補給しながら単色での間歇モード(すなわち、1枚プリントアウトする毎に1分間現像器を休止させ、再起動時の現像装置の予備動作でトナーの劣化を促進させるモード)により、前記実施例と同様に評価を行った。

【0183】なお、ここで用いたトナー担持体の表面粗度Raは1.5で、トナー規制ブレードはリン青銅ベース板にウレタンゴムを接着し、トナー担持体との当接面をナイロンによりコートしたものをを用いた。また、加熱

*体21-シリコーンゴムの発泡体を下層に有するスポンジ加圧ローラー33間の総圧は8kg、加圧ローラーとフィルムのニップは6mmとし、定着フィルム32には、転写材との接触面にPTFE(高分子量タイプ)に導電性物質を分散させた低抵抗の離型層を有する厚さ60μmの耐熱性ポリイミドフィルムを使用した。以上の結果を表5にまとめる。

【0184】比較例(3)～(6)

実施例11と同様にして、比較用トナー(2)～(5)について評価を行った。以上の結果を表5にまとめる。

【0185】

【表5】

プリントアウト画像評価、画像形成装置とのマッチング評価

		画像特性			プロセスとのマッチング			
		画像濃度	画像ムラ	画像ガリ	中間転写体	一次帯電器汚染	ドラム付着	トナー飛散
実施例15	トナー(1)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例16	トナー(2)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
比較例3	比較トナー(2)	△	△	×	△	×	△	×
比較例4	比較トナー(3)	×	×	×	×	×	△	×
比較例5	比較トナー(4)	△	×	△	△	△	△	△
比較例6	比較トナー(5)	×	△	×	×	×	×	×

【0186】実施例17

図1に示す現像装置を使用して、現像剤(1)～(4)をそれぞれ対応する現像器41、42、43、44に充填して、25℃、相対湿度60%環境下、3枚(A4縦サイズ)／分のプリントアウト速度でフルカラーの画像出力を行い、画像評価を行ったところ、フルカラー再現性に優れ、且つハーフトーンも鮮やかな画像出力が得られた。

【0187】比較例7、8

実施例17同様の方法により、比較用現像剤(2)～(5)を用いてフルカラー画像出力を行ったところ、カラーバランスが異常で、且つ、クリーニング不良由来の現像スジが確認できた。

【0188】本発明の実施例に記載の評価項目の説明とその評価基準について述べる。

【0189】[プリントアウト画像評価]

(1) 画像濃度

通常の複写機用普通紙(75g/m²)に10000枚のプリントアウトを終了した時の画像濃度維持により評価した。尚、画像濃度は「マクベス反射濃度計」(マクベス社製)を用いて、原稿濃度が0.00の白地部分のプリントアウト画像に対する相対濃度を測定した。

◎(優) : 1.35以上

○(良) : 1.25以上、1.35未満、

△(可) : 1.00以上、1.25未満、

×(不可) : 1.00未満

【0190】(2) 画像ムラ

単色ベタ画像をプリントアウトし、その画像均一性を目視で評価した。

◎ : 非常に良好(均一画像で画像ムラが確認できないレベル)

○ : 良好 (若干の画像ムラが確認できるが、実用上全く問題ないレベル)

△ : 実用可 (画像ムラが確認できるが、実用上可能なレベル)

× : 実用不可 (画像ムラが著しく、実用的に困難なレベル)

【0191】(3) ゴースト

10×10mmのベタ画像を複数個、画像の前半に出し、後半は1ドット1スペースのハーフトーン画像を出し、ハーフトーン画像上に前記画像の痕跡がどの程度出るかで目視で判断した。

◎ : 非常に良好(ゴーストが全く出ていない)

○ : 良好 (ごく僅か出ているがほとんど気にならない程度)

△ : 実用可 (確認できるが、実用上可能なレベル)

× : 実用不可 (ゴーストが目立って発生する)

【0192】[画像形成装置とのマッチング]

(1) 中間転写体とのマッチング

中間転写体、ドラム表面の傷や残留トナーの固着の発生

(30)

57

状況とプリントアウト画像への影響を目視で評価した。

◎：非常に良好（未発生）

○：良好（わずかに傷の発生が見られるが、画像への影響はない）

△：実用可（固着や傷があるが、画像への影響が少ない）

×：実用不可（固着が多く、縦スジ状の画像欠陥を生じる）

【0193】（2）一次帯電器汚染

10000枚現像後の一次帯電器の汚染状態と、その汚染が原因となる画像への影響について目視で評価した。

◎：非常に良好（汚染がほとんどなく、画像欠陥も全く発生していない）

○：良好（汚染が若干確認できるが、画像への影響はない）

△：実用可（汚染があるが、画像への影響が微少である）

×：実用不可（汚染が著しく、一次帯電不良による画像欠陥を生じる）

【0194】（3）ドラム融着

単色ハーフトーン画像を連続300枚プリントアウトし、そのドラム上を目視で評価した。

◎：非常に良好（全くドラム上付着物が確認できないレベル）

○：良好（若干のドラム上付着物が確認できるが、実用上全く問題ないレベル）

△：実用可（ドラム上付着物が確認できるが、実用上可能なレベル）

×：実用不可（ドラム上付着物が著しく、画像上にもその痕跡が確認できるレベル）

【0195】（4）トナー飛散

トナー飛散は、帯電性の悪化に伴うトナー飛散に注目し、10000枚の耐久時に現像容器の上流側トナー飛散抑制部及び下流側トナー飛散抑制部の外表面のトナーによる汚れ、及び現像容器以外のトナーによる汚れを目視で観察し、下記評価基準に基づいて評価した。

◎：非常に良好（全く認められない）

○：良好（現像容器の上流側トナー飛散抑制部外表面に汚れが若干認められるが、下流側トナー飛散抑制部外表面には汚れが認められない）

△：実用可（現像容器の上流側トナー飛散抑制部の外表面及び下流側トナー飛散抑制部の外表面には汚れが認められるが、現像容器以外には汚れが認められない）

×：実用不可（現像容器以外まで汚れが認められる）

【0196】

【発明の効果】本発明によれば、耐環境特性に優れ、多枚数の画出しにおいても高現像性を維持しつつ非画像部に地力ブリ等の画像汚染が少なく、かつ、ドラム融着等

58

の弊害の発生のない現像プロセスとの良好なマッチングが得られるといった工業的に優れたトナー及び画像形成方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に好適な画像形成装置の概略的説明図である。

【図2】未転写トナーをリユースする画像形成装置の概略的説明図である。

【図3】本発明の実施例に用いた一成分現像剤用の現像装置の要部の拡大横断面図である。

【図4】本発明の実施例に用いた定着装置の要部の分解斜視図である。

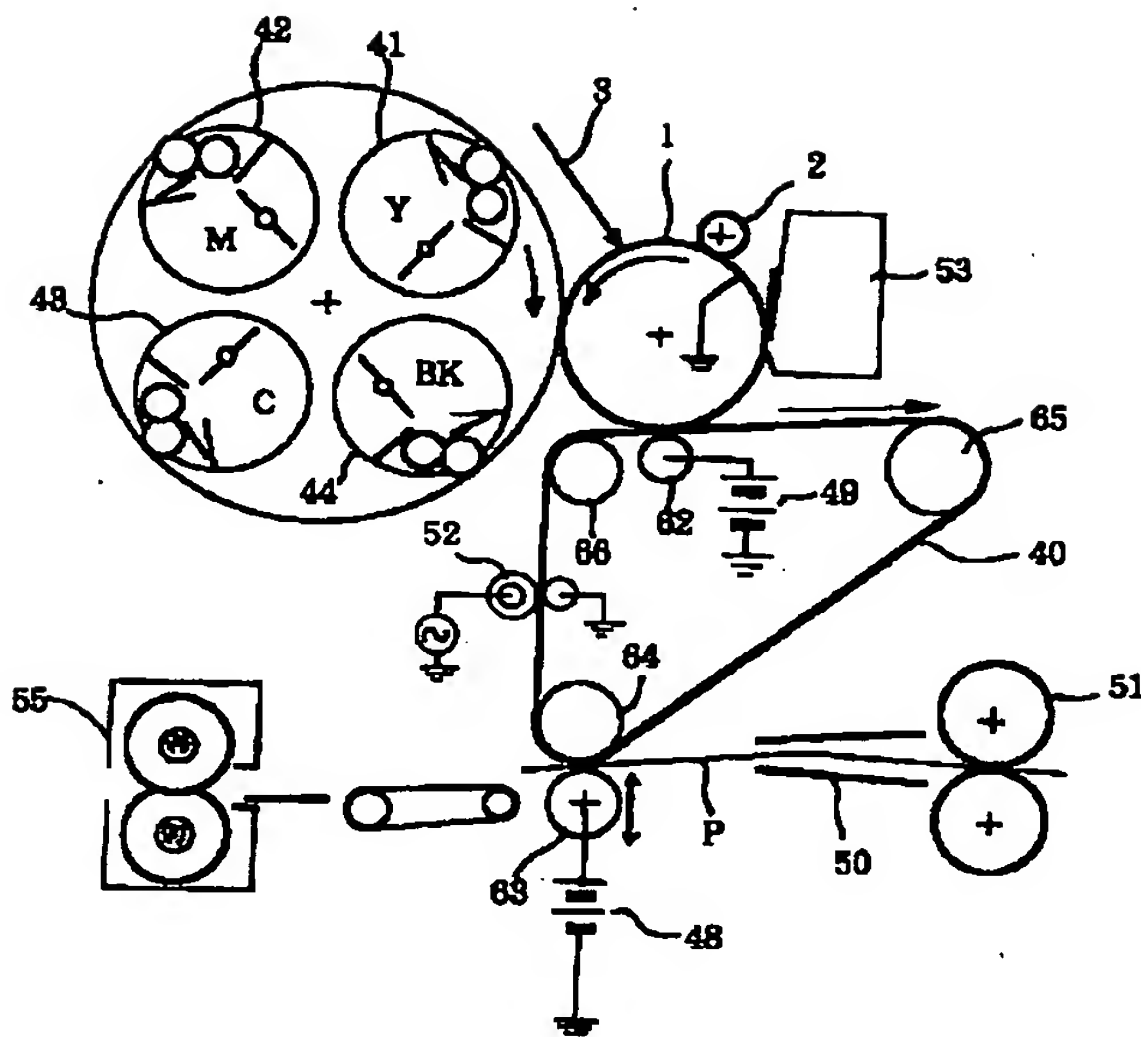
【図5】本発明の実施例に用いた定着装置の非駆動時のフィルム状態を示した要部の拡大横断面図である。

【符号の説明】

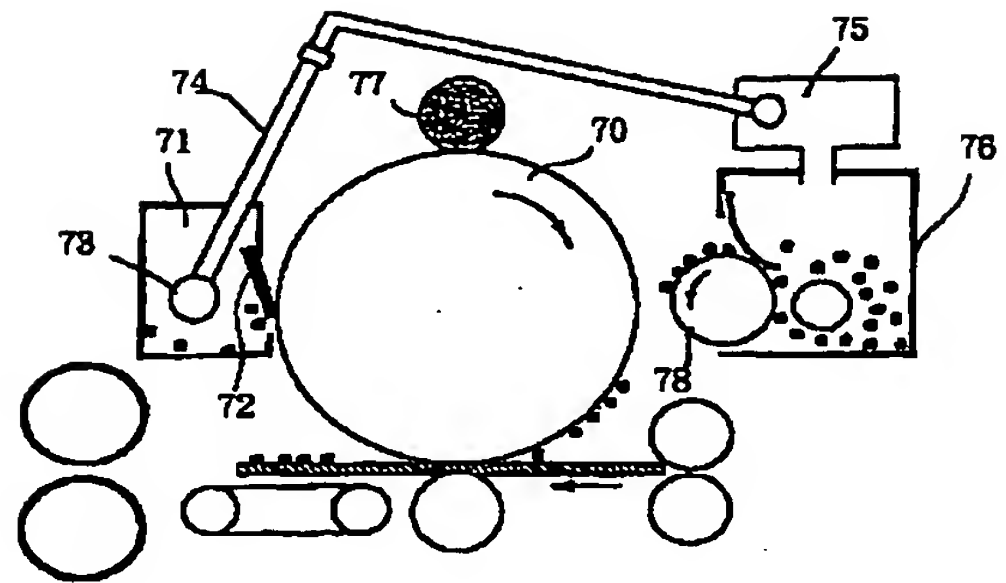
- 1 感光体（静電潜像担持体）
- 2 帯電ローラー
- 3 露光
- 30 ステータス
- 31 加熱体
- 31a ヒーター基板
- 31b 発熱体
- 31c 表面保護層
- 31d 検温素子
- 32 定着フィルム
- 33 加圧ローラー
- 34 コイルばね
- 35 フィルム端部規制フランジ
- 36 給電コネクタ
- 30 断電部材
- 38 入口ガイド
- 39 出口ガイド（分離ガイド）
- 40 中間転写体
- 41 イエロー色現像装置
- 42 マゼンタ色現像装置
- 43 シアン色現像装置
- 44 ブラック色現像装置
- 51 給紙ローラー
- 52 転写残トナー帯電部材
- 40 53 クリーニング装置
- 55 定着器
- 62 一次転写ローラー
- 63 二次転写ローラー
- 64 二次転写対向ローラー
- 65 中間転写ベルト支持ローラー
- 66 中間転写ベルト支持ローラー
- P 転写材

(31)

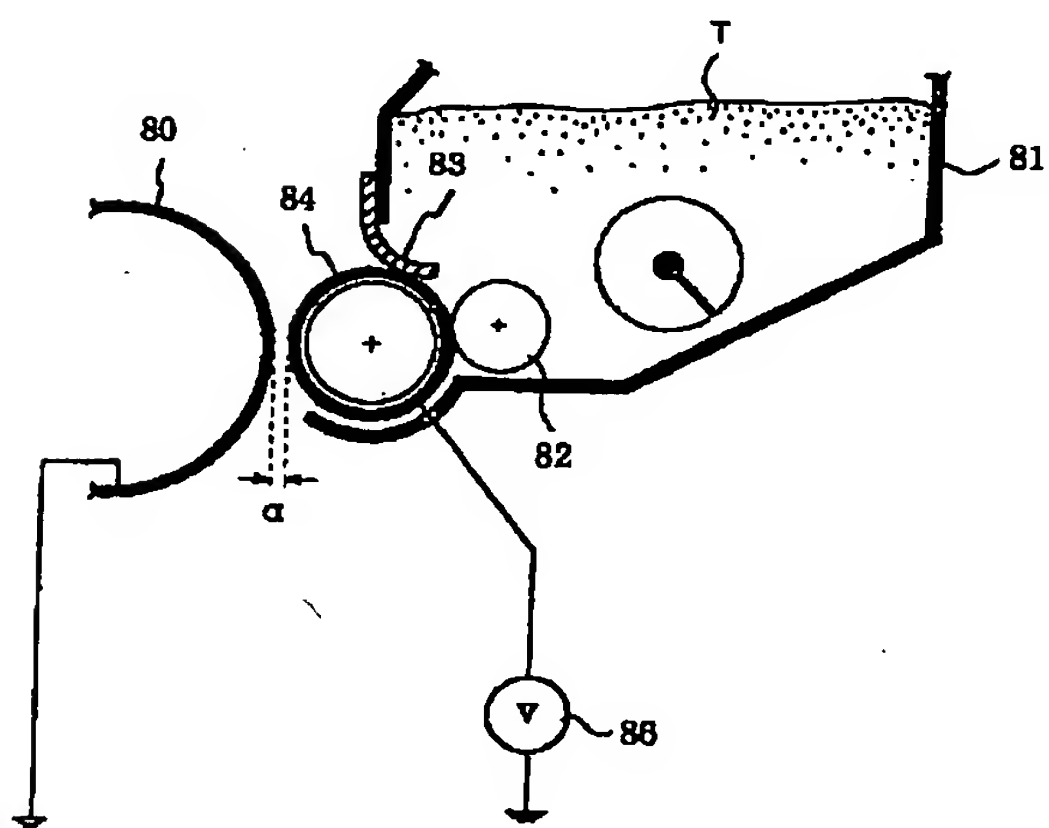
【図1】



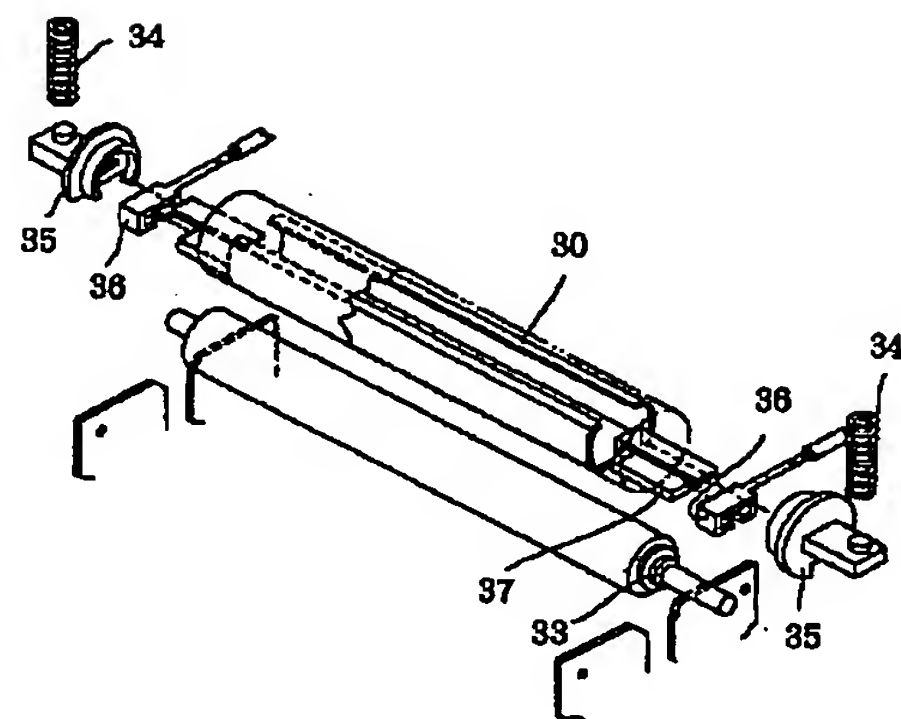
【図2】



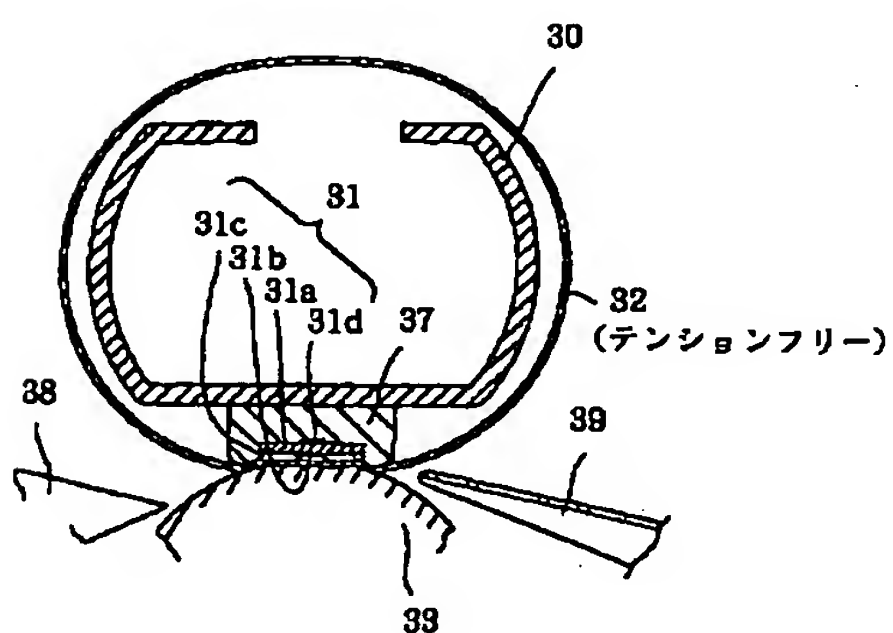
【図3】



【図4】



【図5】



(32)

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	テ-マコ-ト (参考)
G 0 3 G 15/08	5 0 7	G 0 3 G 9/08	2 H 0 7 7
15/16			3 2 1
15/20	1 0 1		3 6 5
21/10		15/08	5 0 7 L
		21/00	3 2 6
(72) 発明者 河本 恵司		F タ-ム (参考)	2H003 BB11 CC05
東京都大田区下丸子 3 丁目30番 2 号 キヤ			2H005 AA06 AA15 CA14 CA15 CA25
ノン株式会社内			DA01 DA07 EA03 EA05 EA06
(72) 発明者 橋本 昭			EA07 EA10 FB01 FB02
東京都大田区下丸子 3 丁目30番 2 号 キヤ			2H032 AA05 BA09
ノン株式会社内			2H033 BA58 BB01 BE03
			2H034 BA00 BF00 CB01
			2H077 AD02 AD06 AD13 AE06 EA03
			EA14 FA01 FA19 FA21